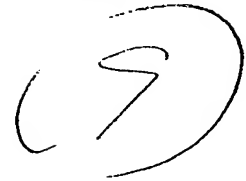


PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-186239

(43)Date of publication of application : 03.07.2003

(51)Int.Cl. G03G 9/08

(21)Application number : 2001-382166 (71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 14.12.2001 (72)Inventor : SUGIURA HIDEKI
MOCHIZUKI MASARU
IWAMOTO YASUTAKA
UMEMURA KAZUHIKO

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC ADDITION AGENT, ELECTROPHOTOGRAPHIC TONER, ELECTROPHOTOGRAPHIC DEVELOPER, IMAGE FORMING METHOD, AND IMAGE FORMING DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrophotographic addition agent, toner, developer, image forming method, and image forming device, which provide stable image quality even after images are output on tens of thousands of sheets of paper in the environment of humidity.

SOLUTION: The electrophotographic toner addition agent comprises fine particles of an oxide containing at least a silicon compound and a dope compound if necessary. The primary particle diameter of the fine particles of the oxide is 30 to 150 nm, and the shape of the fine particles is substantially spherical having the circularity of 0.95 to 0.996.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.06.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

9

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-186239

(P2003-186239A)

(43) 公開日 平成15年7月3日 (2003.7.3)

(51) Int.Cl.

識別記号

F I

テマコード (参考)

G 0 3 G 9/08

3 7 4

G 0 3 G 9/08

3 7 4

2 H 0 0 5

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 30 頁)

(21) 出願番号 特願2001-382166 (P2001-382166)

(22) 出願日 平成13年12月14日 (2001.12.14)

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 杉浦 英樹

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72) 発明者 望月 賢

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(74) 代理人 100105681

弁理士 武井 秀彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真トナー用外添剤、電子写真用トナー、電子写真用現像剤、画像形成方法及び画像形成装置

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 湿環境で数万枚画像を出力した後も安定した画質を提供できる、電子写真用外添剤、トナー、現像剤、画像形成方法、画像形成装置を提供する。

【解決手段】 少なくともシリコン化合物と必要に応じてドーブ用化合物を含む酸化物微粒子よりなり、該酸化物微粒子の一次粒子径が、30nm~150nmで、かつ、円形度が0.95以上0.996以下の実質球形であることを特徴とする電子写真トナー用外添剤。

・【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくともシリコン化合物と必要に応じてドーブ用化合物を含む酸化物微粒子よりなり、該酸化物微粒子の一次粒子径が、30nm～150nmで、かつ、円形度が0.95以上0.996以下の実質球形であることを特徴とする電子写真トナー用外添剤。

【請求項2】 前記酸化物微粒子の組成が、表面部分と内部で均一に分散していることを特徴とする請求項1に記載の電子写真トナー用外添剤。

【請求項3】 前記酸化物微粒子が、少なくともケイ素とチタンを含むことを特徴とする請求項1又は2に記載の電子写真トナー用外添剤。

【請求項4】 前記酸化物微粒子が、少なくとも有機ケイ素化合物表面処理剤により表面処理されていることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の電子写真トナー用外添剤。

【請求項5】 前記酸化物微粒子が、少なくともシリコンオイルにより表面処理され、該シリコンオイルの遊離率が10～60%であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の電子写真トナー用外添剤。

【請求項6】 少なくとも結着樹脂と着色剤とからなる体積平均粒径2～10 μ mの電子写真用トナーにおいて、少なくとも請求項1乃至5のいずれかに記載の電子写真トナー用外添剤が該トナーに混合されていることを特徴とする電子写真用トナー。

【請求項7】 少なくとも請求項6に記載のトナーと磁性粒子とからなるキャリアを含むことを特徴とする二成分系の現像剤。

【請求項8】 請求項6に記載の電子写真用トナーを充填した容器を装填したことを特徴とする画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子写真トナー用外添剤、電子写真用トナー、電子写真用現像剤、画像形成方法及び画像形成装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 電子写真法、静電印刷法による代表的な画像形成工程は、光電導性絶縁層を一様に帯電させ、その絶縁層を露光させた後、露光された部分上の電荷を消散させることによって電気的な潜像を形成し、該潜像に電荷を持った微粉末のトナーを付着させることにより可視化させる現像工程、得られた可視像を転写紙等の転写材に転写させる転写工程、加熱あるいは加圧（通常、熱ローラー使用）により定着させる定着工程からなる。潜像保持面上に形成される静電荷像を現像するための現像剤として、キャリアとトナーから成る二成分系現像剤、およびキャリアを必要としない一成分系現像剤（磁性トナー、非磁性トナー）が知られている。フルカラー画像形成装置としては、感光体上に形成された各色のトナー像を中間転写体に順次転写して一旦保持し、その後一括

して用紙上に再度転写する方式がよく知られている。

【0003】 このような電子写真法あるいは静電印刷法に使用されるトナーはバインダー樹脂及び着色剤を主成分とし、これに必要とあれば帯電制御剤、オフセット防止剤等の添加物を含有させたものであり、上記各工程において様々な性能が要求される。例えば、現像工程においては、電気的な潜像にトナーを付着させるために、トナーおよびトナー用バインダー樹脂は温度、湿度等の周囲の環境に影響されることなくコピー機あるいはプリンターに適した帯電量を保持しなくてはならない。また、熱ローラー定着方式による定着工程においては、通常100～230℃程度の温度に加熱された熱ローラーに付着しない非オフセット性、紙への定着性が良好でなくてはならない。さらに、コピー機内での保存中にトナーがブロッキングしない耐ブロッキング性も要求される。

【0004】 また、近年、電子写真の分野では、高画質化が様々な角度から検討されており、中でも、トナーの小径化および球形化が極めて有効であるとの認識が高まっている。しかし、トナーの小径化が進むにつれて転写性が低下し、貧弱な画像となってしまう傾向が見られる。一方、トナーを球形化することにより転写性が改善されることが知られている（特開平9-258474号公報に記載）。このような状況の中、カラー複写機やカラープリンターの分野では、さらに画像形成の高速化が望まれている。高速化のためには「タンデム方式」が有効である（例えば、特開平5-341617号公報に記載）。

【0005】 「タンデム方式」というのは、画像形成ユニットによって形成された画像を転写ベルトに搬送される単一の転写紙上に順次重ね合わせて転写することにより転写紙上にフルカラー画像を得る方式である。タンデム方式のカラー画像形成装置は、使用可能な転写紙の種類が豊富であり、フルカラー画像の品質も高く、高速度でフルカラー画像を得ることができるという優れた特質を備える。特に、高速度でフルカラー画像を得ることができるという特質は、他の方式のカラー画像形成装置にはない特有の性質である。

【0006】 一方、球形トナーを用いて高画質化を図りつつ、高速化も達成しようという試みもなされている。上記の方式を採用した装置において高速化を達成しようとすると、用紙が転写部を通過する所要時間を短縮する必要があるため、従来と同様の転写能力を得ようとすると転写圧を上げる必要がある。しかしながら、転写圧を上げると、転写時にその圧力によってトナーが凝集して良好な転写を行なうことができず、形成画像中に中抜けが発生するという問題が生じている。

【0007】 このような問題を解決するため、トナーの円形度、粒径、比重、BET比表面積を規定し、1kg/cm²圧縮時の付着応力等を6g/cm²以下に規定して高画質化を図ることなどが知られている（特開20

・00-3063号公報に記載)。しかし、 1 kg/cm^2 圧縮時の付着応力を用いた場合、その圧縮圧力が弱すぎるため、OHPや厚紙、表面コート紙等より転写圧が増加したときの転写性、文字部中抜け等の画質に問題があった。さらに付着応力が小さい場合、転写チリ等の問題があった。

【0008】また、トナーの1粒子付着力を 3.0 dyne ／接点以下に規定して、トナーの排出性を改善することなども知られている(特開2000-352840号公報に記載)。しかし、圧縮時のトナー付着力を規定したものでなく、排出性は向上するが、転写性や文字部中抜け画像等の画質改善には効果がなかった。

【0009】また、現像性及びその経時安定性を向上させる目的で、圧縮時の凝集度を規定することなども知られている(特許第3002063号公報に記載)。しかしながら圧縮時の凝集度を規定することでは、文字部中抜け等の画質にまだ問題があり、転写性、転写率を充分向上させることは困難であった。

【0010】さらに、凝集度とゆるみ見掛け密度の積を7以下と規定し、文字部中抜けを改善する技術(特開2000-267422号公報に記載)も知られているが、トナー圧縮時の物性挙動が反映されておらず、よりトナーにストレスのかかる中間転写システム、強撹拌現像システム等では十分な効果はなかった。

【0011】また、ゆるみ見掛け密度とかため見掛け密度との比が、ゆるみ見掛け密度／かため見掛け密度＝0.5～1.0であり、かつ凝集度を25%以下に規定する技術(特開2000-352840号公報に記載)も知られているが、ここで用いたかため見掛け密度は50回タッピングしたときの嵩密度を測定した値で、流動性を反映した物性に近く、トナーに力学的なストレスを与えたときの嵩密度増加要因を反映できず、同様によりトナーにストレスのかかる中間転写システム、強撹拌現像システム等では十分な効果はなかった。

【0012】一方、トナーの流動特性、帯電特性等を改善する目的でトナー粒子と各種金属酸化物等の無機粉末等を混合して使用方法が提案されており、外添剤と呼ばれている。また必要に応じて該無機粉末表面の疎水性、帯電特性等を改質する目的で特定のシランカップリング剤、チタネートカップリング剤、シリコンオイル、有機酸等で処理すること、特定の樹脂を被覆することなども提案されている。

【0013】前記無機粉末としては、例えば、二酸化珪素(シリカ)、二酸化チタン(チタニア)、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化セリウム、酸化鉄、酸化銅、酸化錫等が知られている。特にシリカや酸化チタン微粒子とジメチルジクロロシラン、ヘキサメチルジシラザン、シリコンオイル等の有機珪素化合物とを反応させシリカ微粒子表面のシラノール基を有機基で置換し疎水化したシリカ微粒子が用いられている。

【0014】これらのうち充分な疎水性を示し、且つ、トナーに含有されたときにその低表面エネルギーから該トナーが優れた転写性を示す疎水化処理剤とせば、シリコンオイルが好ましい。特公平7-3600号公報や特許第2568244号公報にはシリコンオイルで処理されたシリカの疎水化度が規定されている。また、特開平7-271087号公報や特開平8-29598号公報にはシリコンオイル添加量や添加剤中の炭素含有率が規定されている。

【0015】外添剤の母剤である無機微粒子を疎水化処理し、高湿度下における現像剤の帯電性の安定性を確保するためには先に挙げた公報におけるシリコンオイル含有量や疎水化度が満足できた。しかし、シリコンオイルの重要な特異性である低表面エネルギーを利用して現像剤と接触する部材、例えば、接触帯電装置、現像剤担持体(スリーブ)やドクターブレード、キャリア、静電潜像担持体(感光体)、中間転写体などへの付着性を下げるための積極的な試みは行われていなかった。

【0016】特に、感光体への現像剤の付着力が強いことによる地肌汚れや画像における文字部やライン部、ドット部のエッジ部や中央部における転写後のぬけ(現像剤の転写されない部分)はシリコンオイルの添加量や疎水化度を調節するだけでは改良できなかった。さらに凹凸の激しい転写部材への転写時における凹部へ転写できないことによる白抜けも同様に改良できていなかった。特開平11-212299号公報にはシリコンオイルを液体成分として特定量含有させた無機微粒子が記載されている。しかしこのような量の定義では上述の特性を満足することはできなかった。

【0017】また、電子写真用トナーには、均一で安定した帯電が要求され、これらが不十分な場合には、地汚れ、濃度ムラなどの発生により画質低下が生じる。また、作像装置の小型化に伴って現像機構が小型化になってきているために、高画像品質を得るにはトナー帯電立ち上がりは一層重要な項目となってきている。これらを改良するためには、これまでも様々な提案がなされてきている。

【0018】このうち電子写真用トナーの添加剤により帯電性の改善が提案されている例を挙げると、特開平3-294864号公報にはシリコンオイルで処理した無機粉体を含む非磁性一成分現像剤が、特開平4-204665号公報にはトナーに対する添加剤の被覆率が3～30%の一成分系磁性現像剤が、特開平4-335357号公報にはBET非表面積が $5\sim100\text{ m}^2/\text{g}$ の微粒子をトナー表面に固定したトナーと該トナーに外添されており、前記トナーに固定された微粒子の1.2倍以上の比表面積を有する粒子を含有する静電荷現像剤が、特開平7-43930号公報には疎水性シリカ微粉末と特定の疎水性酸化チタンを含む非磁性一成分トナーを用いた現像剤が、また、特開平8-202071号公

報には有機ポリマー骨格とポリシロキサン骨格を含む有機質-無機質複合粒子からなるトナー用添加剤を含有してなる現像剤が、それぞれ記載されている。

【0019】しかしながら、これらの提案によってでは、未だ充分な帯電の均一性が得られなかったり、トナー帯電量の立ち上がりが不充分である場合があり、更に、トナー帯電量の環境安定性、特に湿度に対する安定性について、必ずしも充分であるとは言えなかった。特に、提案の多くに見られる、一般的な酸化粒子の表面処理により疎水性を高めた添加剤の使用では、初期的には所望の帯電安定性を示すものの、ランニングなどの経時によって添加剤の組成変化に伴うトナーの劣化が発生してしまうという問題点があった。また、例えば前記特開平8-202071号公報に記載されているような液相法を用いて合成された複合粒子では、粒子内部に残存する媒液物質の影響により、充分な疎水性が得られなかったり経時により疎水性が変化してしまう場合があった。

【0020】一方、平均粒径50~120nmの大粒径無機微粒子をトナーに添加することで、色ずれ防止、画像濃度、転写性の長期安定化、汚染抑止が図られているが(特許第3148950号公報に記載)、他数枚印字後の帯電立ち上がり性や、高温高湿環境あるいは低温低湿環境における非印字部の地肌汚れ等には効果がなかった。

【0021】さらに、二種以上の元素の固溶体微粒子を酸化して得られる酸化粒子よりなり、該固溶体微粒子に含まれる元素間の第一イオン化ポテンシャルの差の最小値が1.20~4.20eVであり、かつ、該固溶体微粒子に含まれる元素の第一イオン化ポテンシャルの最大値が9.00eV以下であることを特徴とする電子写真用トナー添加剤も知られているが、無機微粒子の粒径や形状は充分検討されたものではなく、イオン化ポテンシャルを規定しただけではトナーとしての流動性、転写性、現像攪拌性が充分でなかった。

【0022】一方、バインダー樹脂としてはトナー用として要求される特性、即ち透明性、絶縁性、耐水性、流動性(粉体として)、機械的強度、光沢、熱可塑性、粉碎性等の点からポリスチレン、スチレン-アクリル系共重合体、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂等が一般に使用され、中でもスチレン系樹脂が粉碎性・耐水性及び流動性に優れていることから、広く使用されている。しかし、スチレン系樹脂含有トナーで得られたコピーを保存するために、塩化ビニル系樹脂シート製書類ホルダー中に入れておくと、コピーの画像面がシートと密着状態で放置されるため、シート、即ち塩化ビニル系樹脂に含まれる可塑剤が定着トナー画像に転移可塑化してこれをシート側に溶着せしめ、その結果、コピーをシートから離すと、コピーからトナー画像が一部または全部剥離し、またシートも汚れてしまうという欠点があった。この様

な欠点はポリエステル樹脂含有トナーにも見られる。

【0023】以上の様な塩化ビニル系樹脂シートへの転移防止策として、特開昭60-263951号公報や特開昭61-24025号公報ではスチレン系樹脂またはポリエステル樹脂に塩化ビニル系樹脂用可塑剤で可塑化されないエポキシ樹脂をブレンドする提案がなされている。

【0024】しかし、この様なブレンド樹脂を特にカラートナー用として用いた場合、異種の樹脂間の不相溶性によりオフセット性、定着画像のカール、光沢度(カラートナー画像の場合は光沢がないと貧弱な画像として見える)、着色性、透過性、発色性が問題となってくる。これらの問題は従来のエポキシ樹脂や特開昭61-235852号公報で提案される様なアセチル化変性エポキシ樹脂でも全て解決できるものではない。

【0025】そこでエポキシ樹脂を単独で用いることにより前記問題点を解決することが考えられるが、新たな問題点として、エポキシ樹脂のアミンとの反応性が生じてくる。エポキシ樹脂は、一般にはエポキシ基と硬化剤とを反応させ架橋構造を組むことにより、機械的強度や耐薬品性の優れた硬化型樹脂として使用されている。硬化剤はアミン系と有機酸無水物系に大別される。もちろん、電子写真用トナーとして用いられるエポキシ樹脂は熱可塑性樹脂として用いるものであるが、トナーとして樹脂と一緒に混練される染料、帯電制御剤の中にはアミン系のものがあり、混練時に架橋反応を起こし、トナーとして使用できない場合がある。またこのエポキシ基の化学的活性は生化学的性、即ち皮膚刺激等の毒性が考えられ、その存在には充分注意を要する。また、エポキシ基は親水性を示すことから、高温高湿下での吸水が著しく、帯電低下、地汚れ、クリーニング不良等の原因となる。更にエポキシ樹脂における帯電安定性も一つの問題である。

【0026】一般に、トナーはバインダー樹脂、着色剤、帯電制御剤等から構成されている。着色剤としては様々な染料が知られており、中には帯電制御性を有するものもあり、着色剤と帯電制御剤との2つの作用を有するものもある。エポキシ樹脂をバインダー樹脂として用い、前記の様な組成でトナー化することは広く行なわれているが、問題点として染料、帯電制御剤等の分散性がある。

【0027】一般にバインダー樹脂と染料、帯電制御剤等の混練は、熱ロールミルで行なわれ、染料、帯電制御剤等をバインダー樹脂中に均一に分散させる必要がある。しかし充分に分散させることは難しく、着色剤としての染料の分散が悪いと発色が悪く着色度も低くなってしまう。また帯電制御剤等の分散が悪いと帯電分布が不均一となり、帯電不良、地汚れ、飛散、ID不足、ぼそつき、クリーニング不良など様々な不良原因となる。

【0028】また、特開昭61-219051号公報にはε-カプロラクトンでエステル変性したエポキシ樹脂をバインダー樹脂として使用したトナーが記載されているが、耐塩ビ性、流動性等が改良されるものの、変性量が15～90重量%もあり、軟化点が下がり過ぎ、光沢も出すぎる欠点があった。

【0029】また、特開昭52-86334号公報には、脂肪族一級または二級アミンと既製のエポキシ樹脂の末端エポキシ基とを反応させ、正帯電性を有するものが記載されているが、前で述べた様にエポキシ基とアミンとは架橋反応を起こしてしまい、トナーとして使用できない場合が考えられる。更にまた、特開昭52-156632号公報には、エポキシ樹脂の末端エポキシ基のどちらか一方または両方をアルコール、フェノール、グリニヤール試薬、有機酸ナトリウムアセチライド、アルキルクロライド等で反応させることが記載されているが、エポキシ基が残っている場合は前述の通りアミンとの反応性、毒性、親水性等の問題を生じる。また、上記反応物の中には親水性のもの、また帯電に影響するもの、またトナー化の際の粉碎性に影響するものがあり、必ずしも全て有効ではない。

【0030】また、特開平1-267560号公報にて、エポキシ樹脂の末端エポキシ基の両方を1価の活性水素含有化合物で反応させた後、モノカルボン酸やそれらのエステル誘導体、ラクトン類でエステル化するものが開示されているが、エポキシ樹脂の反応性、毒性、親水性は解決されているが定着においてカールがさほど改善されていない。

【0031】さらに、一般的にエポキシ樹脂あるいはポリオール樹脂の合成時にキシレン等の溶剤を用いることが多いが（例えば特開平11-189646号公報に記載）、それら溶剤、あるいはビスフェノールA等の未反応残留モノマー等が、製造後の樹脂中に少なからず存在し、それら樹脂を用いたトナーにおいても残存量は多く、問題であった。

【0032】一方、トナーの製造方法としては、特開平1-304467号公報に代表されるように、原料を全て一度に混合して混練機などにより加熱、溶融、分散を行ない均一な組成物とした後、これを冷却して、粉碎、分級することにより体積平均粒径6～10μm程度のトナーを製造する方法が一般的に採用されている。特にカラー画像の形成に用いられる電子写真用カラートナーは、一般に、バインダー樹脂中に各種の有色染料または顔料を分散含有させて構成される。この場合、使用するトナーに要求される性能は、黒色画像を得る場合に比べ厳しいものとなる。

【0033】即ち、トナーとしては、衝撃や湿度等の外的要因に対する機械的電氣的安定性に加え、適正な色彩の発現（着色度）やオーバーヘッドプロジェクター（OHP）に用いたときの光透過性（透明性）が必要とな

る。着色剤として染料を用いるものとしては、例えば、特開昭57-130043号公報、特開昭57-130044号公報に記載のものがある。しかしながら、着色剤に染料を用いた場合、得られる画像は透明性に優れ、発色性が良くて鮮明なカラー画像の形成が可能であるが、反面、耐光性が劣り、直射光下に放置した場合、変色、退色してしまう問題がある。

【0034】さらに、画像形成装置としては、像担持体に順次形成した複数の可視の色現像画像を、無端移動する中間転写体上に順次重ね合わせて一次転写し、この中間転写体上の一次転写画像（トナー像）を転写材に一括して二次転写する中間転写方式の画像形成装置が知られている。この中間転写方式を用いた画像形成装置は、近年、小型化を図るという点や最終的に顕像が転写される転写材の種類の制約が少ないという点で有利であるため、特にカラー画像形成装置として用いられる傾向にある。

【0035】このような画像形成装置では、色現像画像を構成するトナー像の一次転写時及び二次転写時における局所的な転写抜けに起因して、最終的な画像媒体である転写紙などの転写材上の画像中に、局所的に全くトナーが転写されない、いわゆる虫喰い状（文字中抜け）の部分を生じることがある。虫喰い状画像は、ベタ画像の場合にはある程度の面積をもって転写抜けとなる。また、ライン画像の場合にはラインが途切れるように転写抜けを生ずる。

【0036】このような異常画像は、4色フルカラー画像を形成する場合に発生しやすい。これは、トナー層が厚くなることに加え、一次転写を最大4回繰り返すので、像担持体表面とトナー間、中間転写体表面とトナー間にて接触圧力により非クーロン力である機械的な付着力（ファン・デル・ワールス力等の静電気力以外の力）が強力に発生することによる。また、画像形成プロセスを繰り返し実行する過程において、中間転写体の表面にトナーがフィルム状に付着するフィルミング現象を起こし、中間転写体の表面とトナーとの間の付着力が増加することによって考えられる。

【0037】そこで、このような虫喰い状画像の発生を避ける技術として、像担持体および中間転写体の表面に潤滑剤を塗布してトナーとの付着力を低減したり、トナー自体の付着力を外添剤などにより低減するなどの技術が、すでに市場機にて実用化されている。しかしながら、4色フルカラーもしくは、高速転写の際に発生する転写接触圧力が増加したときのトナー間の付着力、引張破断強度等は考慮されておらず、特に厚紙、表面コート紙、OHPフィルム等に転写する際の画質の安定性に問題があった。

【0038】また、特開平8-211755号公報では、像担持体のトナー付着力と、中間転写体のトナー付着力の相対的なバランスを調整することにより、転写性

・ 向上、虫喰い状の異常画像発生を防止するようにしたものが開示されている。しかしながら、この時のトナーの付着力は粉体状態における遠心力法により求めた値で、転写接触圧力が増加した場合の物性とは異なる結果となり不十分であった。

【0039】また、トナー製造後の保管時、運搬時における高温高湿、低温低湿環境等はトナーにとって過酷な状況にあり、環境保存後においてもトナー同士が凝集せず、帯電特性、流動性、転写性、定着性の劣化のない、あるいは極めて少ない保存性に優れたトナーが要求されているが、これに対する有効な手段はこれまで見つかっていなかった。

【0040】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、数万枚画像を出力した後でも安定した画質を提供できる、電子写真用外添剤、トナー、現像剤、画像形成方法、画像形成装置を提供することであり、詳しくは、トナーを高温高湿環境で保管後の攪拌帯電下でも外添剤がトナー中に埋没せず、流動化剤、帯電補助剤としての機能を充分発揮しかつ、低温低湿環境で保存後でも異常な帯電性上昇を抑制して安定した画質を提供できる、電子写真用外添剤、トナー、現像剤、画像形成方法、画像形成装置を提供することであり、また、トナー転写圧縮時や現像機内でのストレス後の凝集性、トナー粒子間の付着力が適正に制御された転写性、現像性、定着性に優れた、転写材の材質に左右されにくい、高画質の画像を形成しうる電子写真用外添剤、トナー、現像剤、画像形成方法、画像形成装置を提供することであり、また、高温高湿、低温低湿環境における帯電安定性に優れた弱帯電、逆帯電トナーが少なく、地肌汚れ（かぶり）の少ない画像を形成し、かつ、トナーの機内中への飛散が少ない画像形成装置、画像形成方法を提供することであり、また、画像形成システムとして高耐久、低メンテナンス性を兼ね備えた画像形成装置、画像形成方法を提供することであり、また、トナー圧縮時の転写性と同時に、非圧縮時の流動性が充分あり、補給性、帯電立ち上がり性の優れた画像形成装置、画像形成方法を提供することであり、また、トナー、現像剤としての環境帯電安定性に優れ、印刷速度が低速から高速領域まで遜色なく、継続的画像出力で画像濃度低下のない、定着性および非オフセット性のバランスに優れた画像形成装置、画像形成方法を提供することであり、また、トナーの転写状況が良好で、色再現性、色鮮明性、色透明性が優れ、かつ光沢が安定したムラのない画像形成装置、画像形成方法を提供することであり、また、環境安定性、環境保存性に優れた画像形成装置、画像形成方法を提供することであり、また、定着画像面を塩化ビニル系樹脂シートに密着させても、シートへのトナー画像の転移のない画像形成装置、画像形成方法を提供することであり、また、定着画像が実質上カールすることのない画像形成装置、画像形成方法を

提供することであり、また、静電荷像担持体上に形成されるトナー像を中間転写体上に一次転写し、該トナー像を転写材に二次転写する方式の画像形成装置、または、かつ、タンデム方式による高速出力可能な画像形成装置において、虫喰い状画像、画像チリ、細線再現性不良等の異常画像の発生を防止することができる画像形成装置を提供することにある。

【0041】

【課題を解決するための手段】上記課題は、本発明の

(1)「少なくともシリコン化合物と必要に応じてドーブ用化合物を含む酸化物微粒子よりなり、該酸化物微粒子の一次粒子径が、30nm～150nmで、かつ、円形度が0.95以上0.996以下の実質球形であることを特徴とする電子写真トナー用外添剤」、(2)「前記酸化物微粒子が、酸水素火炎中で火炎加水分解させて得られる酸化物微粒子よりなることを特徴とする前記第(1)項に記載の電子写真トナー用外添剤」、(3)「前記酸化物微粒子の組成が、表面部分と内部で均一に分散していることを特徴とする前記第(1)項又は第(2)項に記載の電子写真トナー用外添剤」、(4)

「前記酸化物微粒子が、少なくともケイ素とチタンを含むことを特徴とする前記第(1)項乃至第(3)項のいずれかに記載の電子写真トナー用外添剤」、(5)「前記酸化物微粒子が、少なくとも有機ケイ素化合物表面処理剤により表面処理されていることを特徴とする前記第(1)項乃至第(4)項のいずれかに記載の電子写真トナー用外添剤」、(6)「前記酸化物微粒子が、少なくともシリコンオイルにより表面処理され、該シリコンオイルの遊離率が10～60%であることを特徴とする前記第(1)項乃至第(5)項のいずれかに記載の電子写真トナー用外添剤」によって達成される。

【0042】また、上記課題は、本発明の(7)「少なくとも結着樹脂と着色剤とからなる体積平均粒径2～10μmの電子写真用トナーにおいて、少なくとも前記第(1)項乃至第(6)項のいずれかに記載の電子写真トナー用外添剤が該トナーに混合されていることを特徴とする電子写真用トナー」、(8)「前記第(1)項乃至第(6)項のいずれかに記載の電子写真トナー用外添剤と1種以上のこれよりも一次粒子の平均粒径が小さい外添剤が該トナーに混合されていることを特徴とする電子写真用トナー」、(9)「前記第(1)項乃至第(6)項のいずれかに記載の電子写真トナー用外添剤と2種以上のこれよりも一次粒子の平均粒径が小さい外添剤が該トナーに混合されていることを特徴とする電子写真用トナー」、(10)「前記第(1)項乃至第(6)項のいずれかに記載の電子写真トナー用外添剤と、一種類以上のこれよりも一次粒子の平均粒径が小さい外添剤と、前記第(1)項乃至第(6)項のいずれかに記載の電子写真トナー用外添剤よりも平均粒径の大きな樹脂微粒子が該トナーに混合されていることを特徴とする電子写真用

トナー」、(11)「前記トナーの軟化点が60～150℃、かつ、流出開始温度が70℃～130℃、かつ、ガラス転移温度(T_g)が40～70℃であることを特徴とする前記第(7)項乃至第(10)項のいずれかに記載の電子写真用トナー」、(12)「前記トナーの数平均分子量(M_n)が2000～8000、かつ、重量平均分子量/数平均分子量(M_w/M_n)が1.5～2.0、かつ、少なくとも1つのピーク分子量(M_p)が3000～13000であることを特徴とする前記第

(7)項乃至第(11)項のいずれかに記載の電子写真用トナー」、(13)「前記トナーのバインダー樹脂が、少なくともポリオール樹脂を含むことを特徴とする前記第(7)項乃至第(12)項のいずれかに記載の電子写真用トナー」、(14)「前記トナーのバインダー樹脂が、少なくとも主鎖にエポキシ樹脂部とポリオキシアルキレン部を有するポリオール樹脂を少なくとも含むことを特徴とする前記第(7)項乃至第(13)項のいずれかに記載の電子写真用トナー」、(15)「前記トナーのバインダー樹脂が、少なくともポリエステル樹脂を含むことを特徴とする前記第(7)項乃至第(14)項のいずれかに記載の電子写真用トナー」、(16)

「前記トナー中に少なくともワックスを含有し、該ワックスのトナー中での分散平均粒径が3 μ m以下であることを特徴とする前記第(7)項乃至第(15)項のいずれかに記載の電子写真用トナー」によって達成される。

【0043】また、上記課題は、本発明の(17)「少なくとも前記第(7)項乃至第(16)項のいずれかに記載のトナーと磁性粒子からなるキャリアを含むことを特徴とする二成分系の現像剤」によって達成される。

【0044】また、上記課題は、本発明の(18)「静電荷像担持体上の静電荷像を静電荷像現像用現像剤により現像してトナー像を形成し、静電荷像担持体表面に転写材を介し転写手段を当接させ、該トナー像を該転写材に静電転写する画像形成装置において、用いる現像剤が、磁性粒子からなるキャリアと前記第(7)項乃至第(16)項のいずれかに記載の電子写真用トナーからなる二成分系の現像剤であることを特徴とする画像形成装置」、(19)「前記第(7)項乃至第(16)項のいずれかに記載の電子写真用トナーを充填した容器を装填したことを特徴とする画像形成装置」、(20)「静電荷像担持体上の多色に分割された静電荷像を複数の多色からなる静電荷像現像用現像剤により現像してトナー像を形成し、静電荷像担持体表面に転写材を介し転写手段を当接させ、該トナー像を該転写材に多数回もしくは一括して静電転写する電子写真記録装置に用いる電子写真現像装置において、用いる現像剤が、磁性粒子からなるキャリアと前記第(7)項乃至第(16)項のいずれかに記載の電子写真用トナーからなる二成分系の現像剤であることを特徴とする画像形成装置」、(21)「静電荷像担持体上に形成されるトナー像を中間転写体上に一

次転写し、該トナー像を転写材に二次転写する方式の画像形成装置において、用いるトナーが前記第(7)項乃至第(16)項のいずれかに記載のトナーを含むことを特徴とする画像形成装置」、(22)「静電荷像担持体上に形成されるトナー像を中間転写体上に一次転写し、該トナー像を転写材に二次転写する方式の画像形成装置において、該中間転写体の静止摩擦係数が0.1～0.6であり、かつ、用いるトナーが前記第(7)項乃至第(16)項のいずれかに記載のトナーを含むことを特徴とする画像形成装置」、(23)「ベルト駆動ローラとベルト従動ローラとの間に掛け渡された転写ベルトに沿って複数個配置された画像形成ユニットによって形成された画像を、前記転写ベルトに搬送される単一の転写材上に順次重ね合わせて転写することにより前記転写材上にカラー画像を得るタンデム型カラー画像形成装置において、用いるトナーが前記第(7)項乃至第(16)項のいずれかに記載のトナーを含むことを特徴とする画像形成装置」、(24)「静電荷像担持体上に形成されるトナー像を中間転写体上に一次転写し、該トナー像を転写材に二次転写する方式の画像形成装置において、ベルト駆動ローラとベルト従動ローラとの間に掛け渡された中間転写ベルトに沿って複数個配置された画像形成ユニットによって形成された画像を前記中間転写ベルトに搬送される単一の中間転写材上に順次重ね合わせて転写することにより前記中間転写材上にカラー画像を得て、その後転写材に二次転写する方式のタンデム型カラー画像形成装置において、用いるトナーが前記第(7)項乃至第(16)項のいずれかに記載のトナーを含むことを特徴とする画像形成装置」によって達成される。

【0045】また、上記課題は、本発明の(25)「前記第(18)項乃至第(24)項のいずれかに記載の画像形成装置に用いることを特徴とする画像形成方法」によって達成される。

【0046】本発明者らは前記課題を達成すべく鋭意検討した結果、少なくともシリコン化合物と必要に応じてドーブ用化合物を含む酸化微粒子よりなり、該酸化微粒子の一次粒子径が、30nm～150nmで、かつ、円形度が0.95以上0.996以下の実質球形であることを特徴とする電子写真トナー用外添剤を用いることで、トナーを高温高湿環境で保管後でも外添剤がトナー中に埋没せず、流動化剤、帯電補助剤としての機能を充分発揮し、かつ、低温低湿環境で保存後でも異常な帯電性上昇を抑制して安定した画質を提供でき、かつ、トナー転写圧縮時の凝集性、現像器内でのストレス後のトナー粒子間の付着力が適正に制御された転写性、現像性に優れた高画質の画像を形成しうることを見出した。

【0047】そのメカニズムは現在解明中であるが、いくつかの解析データから以下のことが推測された。シリコン化合物と必要に応じてドーブ用化合物を含む酸化微粒子を用いることでトナーの帯電補助剤、適切な範囲

・の電気抵抗付与剤、流動化剤としての機能を充分発揮しかつ、ドーブ用化合物によりその帯電レベル、抵抗レベルを調整可能としている。酸化物微粒子では、元の固溶体微粒子の組成およびこれを酸化する度合いを制御することにより、いろいろな誘電特性／抵抗特性を持つ粒子を容易に作成することができ、これらの酸化物微粒子を用いることにより、電子写真用トナーの帯電特性を容易に所望の範囲で制御することができる。一次粒子径は30nm～150nmとすることで、トナー同士の凝集を防ぐスペーサ効果を充分発揮し、かつトナー高温保存時あるいは、トナー強撹拌劣化時の添加剤の埋没を防ぐ効果を持たせている。さらに円形度を0.95以上0.996以下の実質球形の形状を持たせることで、トナーの流動性を向上させ、かつトナーと酸化物微粒子の親和性を向上させ酸化物微粒子のトナーからの脱離を防いで、外添剤として本来の機能を発揮させている。

【0048】さらに、該酸化微粒子を酸水素火炎中で火炎加水分解させて得ることにより、上記特性をもつ酸化微粒子を安定して製造できることを見出した。さらに該酸化物微粒子の組成が、表面部分と内部で均一に分散していることで、誘電特性／抵抗特性のばらつきが少なく、安定性に優れた電子写真トナー用外添剤とすることができた。

【0049】該酸化物微粒子としては、本発明の構成の構造をとる限り、一般的な物質を使用することができ、これらの例としては、 MgO 、 CaO 、 BaO 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 SiO_2 、 SnO_2 等の2種以上の組み合わせが挙げられる。この中でも特に、少なくともケイ素酸化物とチタン酸化物を含むことによりトナー粒子に対して優れた流動性および帯電特性および強撹拌時等における耐久性を付与することができる。また、現像時に発生する静電的な残像を防ぐためには、現像剤担持体の電気抵抗を比較的低抵抗に設定し、現像剤担持体への残留電荷を速やかにリークさせることが好ましいが、このような現像剤担持体では、トナーが保持すべき電荷までもがリークしてしまうことがある。本発明の電子写真用トナーでは、添加剤微粒子が安定して電荷のリークを抑制するため、これを用いることによって、前述のような不具合を解消することができる。

【0050】本発明の方法により得られる酸化物微粒子は、固溶体微粒子を酸化する条件によっては、不飽和酸化物となることがあるが、この様な場合には経時的に酸化が進行し、添加剤特性が変化することがある。これらの経時変化を防ぐには、該添加剤微粒子に対して、反応性の部分を不活性化すれば良く、有機ケイ素化合物表面処理剤および／または有機チタン化合物表面処理剤による表面処理が特に好ましい。さらにその表面処理が疎水化処理であればよりいっそう好ましい。本発明における疎水化率は65%以上であることが好ましい。

【0051】さらに、該酸化物微粒子が、少なくともシ

リコンオイルにより表面処理し、該シリコンオイルの遊離率が10～60%であることにより、適切量に制御されたシリコンオイルがトナー表面を覆い、対環境保存性を向上させることが可能となる。ここで10%未満であると、シリコンオイルとしての特性が充分発揮されない。また60%を越えると、シリコンオイルが静電荷像担持体上に付着しフィルミング等を引き起こすため好ましくない。また、トナーの流動性も低下し好ましくない。

【0052】さらに、少なくとも結着樹脂と着色剤とからなる体積平均粒径2～10 μm の比較的小粒径の電子写真用トナーにおいて、該酸化物微粒子がトナーに混合されることで、小粒径のトナーにおける凝集しやすさ、流動性の低下を防ぎ、帯電安定性、対環境保存性を向上させることができた。

【0053】該酸化物微粒子と1種以上のこれよりも一次粒子の平均粒径が小さい外添剤が該トナーに混合されることにより、30nm～150nmの大粒径酸化微粒子だけでは充分でない流動性をより向上させることができるとともに、トナーに対する外添剤の被覆率を向上させ、かつ外添剤同士の親和性を高め、外添剤の付着状態を良好にしている。

【0054】さらに該酸化物微粒子と2種以上のこれよりも一次粒子の平均粒径が小さい外添剤が該トナーに混合されることにより、流動性のさらなる向上とともに、たとえば該外添剤がシリカ、酸化チタン、アルミナ等、帯電特性、電気抵抗特性の異なる機能を付加でき、総合的に環境帯電安定性に優れたかつ、流動性とのバランスに優れたトナーとすることができる。

【0055】さらに該酸化化合物と、一種類以上のこれよりも一次粒子の平均粒径が小さい外添剤と、平均粒径の大きな樹脂微粒子が該トナーに混合されることにより、樹脂微粒子が酸化微粒子、外添剤とトナーを結ぶスペーサ的な働きをして、環境保存性が向上する。またトナー収支が少ない場合に発生しやすいトナー劣化時の無機微粒子のトナーへの埋め込みを防ぐことができ、トナーズペントを防止したり、トナーの流動性を維持できる。

【0056】さらに、該トナーの軟化点が60～150℃、かつ流出開始温度が70℃～130℃、かつ、ガラス転移温度(T_g)が40～70℃、あるいは／かつ該トナーの数平均分子量(M_n)が2000～8000、かつ、重量平均分子量／数平均分子量(M_w/M_n)が1.5～2.0、かつ、少なくとも1つのピーク分子量(M_p)が3000～13000であることにより、上記大粒径酸化微粒子が添加されても充分な定着性、定着後の光沢、色再現性を確保できることを見いだした。

【0057】また、該トナーのバインダー樹脂が、少なくともポリオール樹脂を含むことで、該酸化無機微粒子との帯電マッチングに優れた、充分な耐圧縮強度、引張

【００６８】本発明の主鎖にエポキシ樹脂部とアルキレンオキシド部を有するポリオール樹脂を得るためには、種々の原材料組み合わせが可能ではある。例えば、

、両末端グリシジル基のエポキシ樹脂と両末端グリシジル基の2価フェノールのアルキレンオキサイド付加物をジハライドやジイソシアネート、ジアミン、ジチオール、多価フェノール、ジカルボン酸と反応させることにより得ることができる。このうち、2価のフェノールを反応させるのが反応安定性の点で最も好ましい。また、ゲル化しない範囲で多価フェノール類や多価カルボン酸類を2価フェノールと併用するのも好ましい。ここで、多価フェノール類、多価カルボン酸類の量は全量に対し15%以下、好ましくは10%以下である。

【0069】本発明で用いられるエポキシ基と反応する活性水素を分子中に2個以上有する化合物としては、2価フェノール類、多価フェノール類、多価カルボン酸類が挙げられる。2価フェノールとしてはビスフェノールAやビスフェノールF等のビスフェノールが挙げられる。また、多価フェノール類としてはオルソクレゾールノボラック類、フェノールノボラック類、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1-〔 α -メチル- α -(4-ヒドロキシフェニル)エチル〕ベンゼンが例示される。多価カルボン酸類としては、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、無水トリメリット酸が例示される。

【0070】また、本発明に用いる樹脂中の主鎖にエポキシ樹脂部とポリオキシアルキレン部およびポリエステル部を有するポリオール樹脂とすることで、特に該ポリエステル成分により樹脂の粘弾性、硬度が変化し、よりソフトな樹脂物性となり画像のカール発生を押さえることができ、より好ましい。

【0071】また、該バインダー樹脂のエポキシ当量を、10000以上、好ましくは30000以上、より好ましくは50000以上に制御することで、樹脂の熱特性を制御できるとともに、反応残留物である低分子のエピクロロヒドリン等の量を低減することができ、安全性、樹脂特性ともに優れたトナーとすることができる。

【0072】また、上記画像形成装置において、静電荷像担持体上の多色に分割された静電荷像を複数の多色からなる静電荷像現像用現像剤により現像してトナー像を形成し、静電荷像担持体表面に転写材を介し転写手段を当接させ該トナー像を該転写材に複数回もしくは一括して静電転写する電子写真現像方法であることを特徴とする画像形成装置とすることで、該転写時に転写不良の少ない、特にカラー色の再現性に関わる画像欠陥の少ない高画質な画像形成装置が得られた。

【0073】また、現像ロールおよび該現像ロール上に供給する現像剤の層厚を均一に規制する現像ブレードを備えた複数の多色現像装置によって、静電荷像担持体上に形成された多色に分割された静電潜像をそれぞれの色に対応する現像剤により、それぞれの色に対応した複数の静電荷像担持体上に現像し、静電荷像担持体表面に転

写材を介し転写手段を当接させ該トナー像を該転写材に順次静電転写する電子写真記録装置に用いる電子写真現像方法において、用いる現像剤が、前記トナーからなる一成分系の現像剤であることを特徴とする画像形成装置において、該転写時に転写不良の少ない、特にカラー色の再現性に関わる画像欠陥の少ない高画質でしかもコンパクトな画像形成装置が得られた。

【0074】また、静電荷像担持体上に形成されるトナー像を中間転写体上に一次転写し、該トナー像を転写材に二次転写する方式の画像形成装置に用いる中間転写体が硬度 $10^{\circ} \leq H S \leq 65^{\circ}$ (JIS-A)である弾性中間ベルトであることを特徴とする画像形成装置であることにより、虫食い画像のない転写性の優れた、細線再現性の良い高画質な画像を形成することができる。ベルトの層厚によって最適硬度の調整は必要となる。硬度 10° (JIS-A)より下のものは寸法精度良く成形することが非常に困難である。これは成型時に収縮・膨張を受け易いことに起因する。また、柔らかくする場合には基材へオイル成分を含有させることが一般的な方法であるが、加圧状態で連続作動させるとオイル成分が滲みだしてくるという欠点を有している。これにより中間転写体表面に接触する感光体を汚染し横帯状ムラを発生させることが分かった。一般的に離型性向上のために表層を設けているが、完全に浸みだし防止効果を与えるためには表層は耐久品質等要求品質の高いものになり、材料の選定、特性等の確保が困難になってくる。これに対して硬度 65° (JIS-A)以上のものは硬度が上がった分精度良く成形できるのと、オイル含有量を含まない、または少なく抑えることが可能となるので、感光体に対する汚染性は低減可能であるが、文字の中抜け等転写性改善の効果が得られなくなり、ローラへの張架が困難となる。

【0075】また、該中間転写体の静止摩擦係数が0.1~0.6、より好ましくは0.3~0.5であることを特徴とする画像形成装置を用いることにより、トナーと中間転写体とのすべり具合がスムーズとなり、転写性を向上させ、地肌汚れが少なく、廃トナー量が少なく、トナー消費量の少ない画像形成装置が得られた。

【0076】また、上記画像形成装置において、現像ロールおよび該現像ロール上に供給する現像剤の層厚を均一に規制する現像ブレードを備えた複数の多色現像装置によって、静電荷像担持体上に形成された多色に分割された静電潜像をそれぞれの色に対応する現像剤により、それぞれの色に対応した複数の静電荷像担持体上に現像し、静電荷像担持体表面に転写材を介し転写手段を当接させ該トナー像を該転写材に順次静電転写する電子写真記録装置に用いる電子写真現像方法であることを特徴とする画像形成装置とすることで、色再現性の優れた、転写時に転写不良の少なく画像欠陥の少ない高画質な画像形成装置が得られた。

【0077】また、上記画像形成装置において、ベルト駆動ローラとベルト従動ローラとの間に掛け渡された転写ベルトに沿って複数個配置された画像形成ユニットによって形成された画像を前記転写ベルトに搬送される単一の転写材上に順次重ね合わせて転写することにより前記転写材上にカラー画像を得るタンデム型カラー画像形成装置にすることで、高速印字に対応してかつ、OHP、厚紙、コート紙等、転写材の材質に影響されにくく、該転写時に転写不良の少ない、画像欠陥の少なく高画質な画像形成装置が得られた。

【0078】以下、本発明について詳述する。ここで、本発明に用いられるトナー用外添剤、トナー、現像剤の製法や材料、および電子写真プロセスに関するシステム全般に関しては条件を満たせば、公知のものが使用可能である。

【0079】(酸化物微粒子) 本発明による酸化物微粒子は、固溶体微粒子の直接酸化により作成されるため、分散重合等の液相を用いた重合体粒子に見られるような粒子中への媒液の残存は全くなく、固溶体原料に依存した極めて純度の高いものとなる。また、重合開始剤等を用いる必要もなく、これらを不純物として含むこともない。本発明の酸化物微粒子を形成するための元素としては、シリコン化合物に必要に応じて以下のドーパ化合物を含む酸化物微粒子で、周期律表II~IV族に属し、周期が3以上の元素の化合物、酸化物が好ましく、通常Mg、Ca、Ba、Al、Ti、V、Sr、Zr、Si、Sn、Zn、Ga、Ge、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu等の元素を使用することが好ましい。さらに好ましくはTi、Znである。製造法として上記化合物を酸水素火炎中で火炎加水分解させて得られる酸化物微粒子がより好ましい。

【0080】また、酸化微粒子の一次粒子径は、30nm~150nmであり、より好ましくは40nm~100nmである。また、ここでの一次粒子径は、数平均の粒子径である。本発明に使用される無機微粒子の粒子径は、動的光散乱を利用する粒径分布測定装置、例えば(株)大塚電子製のDLS-700やコールターエレクトロニクス社製のコールターN4により測定可能である。しかし疎水化処理後の粒子の二次凝集を解離することは困難であるため、走査型電子顕微鏡もしくは透過型電子顕微鏡により得られる写真より直接粒径を求めることが好ましい。この場合少なくとも100個以上の酸化微粒子を観察し、その長径の平均値を求める。

【0081】さらに円形度が0.95以上0.996以下、より好ましくは0.98以上0.996以下の実質球形であることを特徴としている。円形度は各種方法により測定可能であるが、例えば走査型電子顕微鏡もしくは透過型電子顕微鏡により得られる写真を画像処理ソフトにより統計的に解析し、次式によって求められた円形度の相加平均によって算出される。なお走査型電子顕微

鏡を用いる場合は、白金蒸着等により、本来の形状を損なう場合があるため、蒸着する場合でも蒸着膜厚を1nm程度まで薄くしたり、加速電圧を低下させても充分分解能である、超高分解能FE-SEM(例えば、(株)日立製作所製、S-5200)等を用い、未蒸着で測定するのが好ましい。

【0082】

【数1】

$$\text{円形度} = \frac{\text{相当円の周囲長}}{\text{粒子投影像の周囲長}}$$

【0083】上式において、“粒子投影像の周囲長”とは、二値化された粒子像のエッジ点を結んで得られる輪郭部の長さであり、“相当円の周囲長”とは、二値化された粒子像と同じ面積を有する円の外周の長さである。トナーの平均円形度が0.95未満の場合には、トナーの流動性が低下して、トナーの補給性、保存性が低下する。トナーの平均円形度が0.996を超える場合には、トナー表面上に外添剤が保持されにくくなり、トナーと外添剤の親和性が低下し、外添剤としての機能を発揮せず、環境保存性、環境帯電性が低下し、画像に悪影響を及ぼす。

【0084】また、該酸化物微粒子の組成が、表面部分と内部で均一に分散していることがより好ましいが、この均一に分散しているか否かは、走査機能および元素分析マッピング機能の付いた透過型電子顕微鏡(例えば(株)日立製作所製、HD-2000)を用いてその酸化物微粒子の表面部と内部の元素分析マッピングを行ない、その元素粒の大きさ、および量比が0.7~1.3であれば均一に分散していると判断できる。

【0085】(外添剤) 外添剤としては酸化物微粒子の他に、無機微粒子や疎水化処理無機微粒子を併用することができるが、疎水化処理された一次粒子の平均粒径が1~100nm、より好ましくは5nm~70nmの無機微粒子を少なくとも2種類以上含むことがより望ましい。さらに疎水化処理された一次粒子の平均粒径が20nm以下の無機微粒子を少なくとも2種類以上含むかつ、30nm以上の無機微粒子を少なくとも1種類以上含むことがより望ましい。また、BET法による比表面積は、20~500m²/gであることが好ましい。それらは、条件を満たせば公知のものすべて使用可能である。例えば、シリカ微粒子、疎水性シリカ、脂肪酸金属塩(ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウムなど)、金属酸化物(チタニア、アルミナ、酸化錫、酸化アンチモンなど)、フルオロポリマー等を含有してもよい。

【0086】特に好適な添加剤としては、疎水化されたシリカ、チタニア、酸化チタン、アルミナ微粒子が挙げられる。シリカ微粒子としては、HDK H 2000、HDK H 2000/4、HDK H 2050 EP、HVK21、HDK H1303(以上ヘキス

ト)やR972、R974、RX200、RY200、R202、R805、R812(以上日本アエロジル)がある。また、チタニア微粒子としては、P-25(日本アエロジル)やSTT-30、STT-65C-S(以上チタン工業)、TAF-140(富士チタン工業)、MT-150W、MT-500B、MT-600B、MT-150A(以上テイカ)などがある。特に疎水化処理された酸化チタン微粒子としては、T-805(日本アエロジル)やSTT-30A、STT-65S-S(以上チタン工業)、TAF-500T、TAF-1500T(以上富士チタン工業)、MT-100S、MT-100T(以上テイカ)、IT-S(石原産業)などがある。

【0087】疎水化処理された酸化物微粒子、シリカ微粒子及びチタニア微粒子、アルミナ微粒子を得るためには、親水性の微粒子をメチルトリメトキシシランやメチルトリエトキシシラン、オクチルトリメトキシシランなどのシランカップリング剤で処理して得ることができる。またシリコンオイルを必要ならば熱を加えて無機微粒子に処理した、シリコンオイル処理酸化物微粒子、無機微粒子も好適である。

【0088】シリコンオイルとしては、例えばジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル、クロルフェニルシリコンオイル、メチルヒドロジェンシリコンオイル、アルキル変性シリコンオイル、フッ素変性シリコンオイル、ポリエーテル変性シリコンオイル、アルコール変性シリコンオイル、アミノ変性シリコンオイル、エポキシ変性シリコンオイル、エポキシ・ポリエーテル変性シリコンオイル、フェノール変性シリコンオイル、カルボキシル変性シリコンオイル、メルカプト変性シリコンオイル、アクリル、メタクリル変性シリコンオイル、 α -メチルスチレン変性シリコンオイル等が使用できる。

【0089】無機微粒子としては、例えばシリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化鉄、酸化銅、酸化亜鉛、酸化スズ、ケイ砂、クレー、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ベンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素などを挙げることができる。その中でも特にシリカと二酸化チタンが好ましい。添加量はトナーに対し0.1~5重量%、好ましくは0.3~3重量%を用いることができる。無機微粒子の一次粒子の平均粒径は、100nm以下、好ましくは3nm以上70nm以下である。この範囲より小さいと、無機微粒子がトナー中に埋没し、その機能が有効に発揮されにくい。またこの範囲より大きいと、感光体表面を不均一に傷つけ好ましくない。

【0090】(シリコンオイル遊離率の測定)本発明

で用いるシリコンオイル遊離率の測定は、以下の定量方法によって測定することができるが、この方法に限定されず、より最適な方法があればそれを使用できる。

1. 遊離シリコンオイルの抽出

試料をクロロホルムに浸漬、攪拌、放置する。遠心分離により上澄み液を除去した後の固形分に新たにクロロホルムを加え、攪拌、放置する。この操作を繰り返し、遊離シリコンオイルを取り除く。

2. 炭素量の定量

炭素量の定量は、CHN元素分析装置(例えばCHNコーダー MT-5型(ヤナコ製))により測定した。

3. シリコンオイル遊離率の測定

シリコンオイル遊離率は、下記の式により求めた。

【0091】

$$\text{【数2】シリコンオイル遊離率} = (C_0 - C_1) / C_0 \times 100 (\%)$$

C_0 : 抽出操作前の試料中炭素量

C_1 : 抽出操作後の試料中炭素量

【0092】(表面処理剤)酸化物微粒子を含む外添剤の表面処理剤としては例えばジアルキルジハロゲン化シラン、トリアルキルハロゲン化シラン、アルキルトリハロゲン化シラン、ヘキサアルキルジシラザンなどのシランカップリング剤、シリル化剤、フッ化アルキル基を有するシランカップリング剤、有機チタネート系カップリング剤、アルミニウム系のカップリング剤、シリコンオイル、シリコンワニスなどが挙げられる。より好ましくは有機ケイ素化合物表面処理剤、疎水化処理剤である。

【0093】(樹脂微粒子)たとえばソープフリー乳化重合や懸濁重合、分散重合によって得られるポリスチレン、メタクリル酸エステルやアクリル酸エステル共重合体やシリコン、ベンゾグアナミン、ナイロンなどの重縮合系、熱硬化性樹脂による重合体粒子が挙げられる。このような樹脂微粒子と併用することによって現像剤の帯電性が強化でき、逆帯電のトナー粒子を減少させ、地肌汚れを低減することができる。添加量はトナーに対し0.01~5重量%、好ましくは0.1~2重量%を用いることができる。

【0094】(軟化点、流出開始温度)本発明のトナーの軟化点は、軟化点測定装置(メトラー社製、FP90)を使用して、 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で軟化温度、流出開始温度を測定した。

【0095】(ガラス転移温度(T_g))本発明のトナーの T_g は、下記の示差走査型熱量計を用いて、下記条件で測定した。

・示差走査熱量計: SEIKO1DSC100
SEIKO1SSC5040 (Disk Station)

・測定条件:

温度範囲: $25 \sim 150^\circ\text{C}$

昇温速度: $10^\circ\text{C}/\text{min}$

・ サンプリング時間：0.5 sec

サンプル量：10 mg

【0096】(分子量)GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)による数平均分子量(M_n)、重量平均分子量(M_w)およびピーク分子量(M_p)の測定は、以下に行なった。試料80mgをTHF10mlに溶解して試料液を調製し、5 μ mのフィルターで濾過して、この試料液100 μ lをカラムに注入し、下記の条件で保持時間の測定を行なう。また、平均分子量既知のポリスチレンを標準物質として用いて、保持時間を測定して、あらかじめ作成しておいた検量線から試料の数平均分子量をポリスチレン換算で求めた。

・ カラム：ガードカラム+GLR400M+GLR400M+GLR400(全て日立製作所(株)製)

・ カラム温度：40℃

・ 移動相(流量)：THF(1ml/min)

・ ピーク検出法：UV(254nm)

【0097】(針入度、耐熱保存性)トナーを10gずつ計量し、20ccのガラス容器に入れ、50℃にセットした恒温槽に5時間放置した後、針入度計で針入度を測定した。

【0098】(静止摩擦係数)本発明の中間転写体の静止摩擦係数は、以下のようにして求めることができる。本実施形態においては、ポータブル静摩擦計(新東科学(株)製HEIDONトライボギヤ ミューズ TYP E94i200)を使用した。静摩擦計は、感光体ベルト及び中間転写体と静摩擦計の平面圧子との接触を均一にするために、圧版をベルト内周側に挟みこんで使用される。ここで、感光体ベルト及び中間転写体に代えて、それぞれドラム状のものを使用することもできる。この場合、接触面積が多少減り、データのばらつきが若干増加するが、平均化などで問題とはならない。

【0099】静止摩擦係数は、静止摩擦計の下部に設けられた平面圧子とベルトの間に働く最大摩擦力を計測し、垂直方向に方向に互いに押し合う力との比により得ることができる。また、この平面圧子は、 $\phi 40$ の金属製プローブで約40gfと軽く、ベルト表面へ傷がつくなどの不具合を避けられるものである。さらに、平面圧子とベルトの間に緩衝材を付けて測定する。本実施形態においては、この緩衝材に薄地の布を用いたが、綿・麻などの天然繊維、レーヨン・ポリプロピレンなどの合成樹脂繊維、金属繊維、不織布なども用いることができる。また、適当な硬度の発泡体、適当な凹凸を持つ薄膜フィルムなども用いられる。

【0100】平面圧子とベルトとの間にこのような緩衝材をつけるのは次のような理由による。すなわち、中間転写体(又は感光体ベルト)は表面粗さと素材自体の柔らかさによる変形があり、また、トナーは粉体であるため、ベルト表面の凹凸に倣い、凹部の下の方にも密着するものであり、よって、実際のベルトとトナーとの付着

力として表わされるベルト表面の静摩擦係数は、このような凹凸面の凹部も含んだ測定値である必要がある。そこで、凹凸面に対してもなじむことができ、かつ、相手部材を痛めない程度の柔軟でほぐれやすい材質の緩衝材を用いて測定するようにする。これにより、ベルトに平均的な押圧をかけることができるので、精度の良い静摩擦係数を得ることができる。本実施形態にて用いた布の繊維束は、0.5mm程度の太さであり、さらにその繊維は5~30 μ m程度となっているため、これを平面圧子とベルトの間につけて押圧すれば、繊維が適度に変形し、時には少しずつほぐれてベルトに平均的な押圧をかけることができる。なお、緩衝材に何を使うかは、対象表面の表面粗さや柔らかさに応じて選択すればよい。

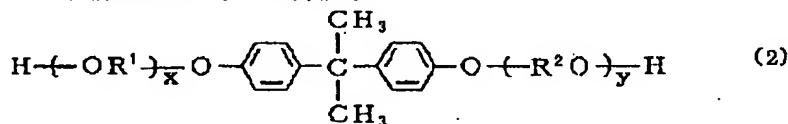
【0101】ところで、上記静止摩擦計による測定以外にも、特開平8-211757号公報に記載されているような、勾配をかけて圧子の滑り落ち始める時の角度 θ を求めて $\mu = \tan \theta$ から求める方法もある。同公報では、新東科学(株)製HEIDON-14DRのASTM D-1894で規定された平面圧子にポリエチレンテレフタレート(PET)シートを巻き付け、測定対象物と上記平面圧子間に200gfの垂直荷重をかけ水平方向に100mm/min.の速度でサンプルシートを移動させたときのPETシートとサンプルシートのすべり抵抗を測定している。しかし、圧子に使われるPETなどの伸展樹脂材は、上述したようにトナーが中間転写体の凹凸に倣って変形しつつ付着するような状態を再現できず、表面凸部のみで摩擦力を見るものである。また、このような計測器では、対象片を切り出してサンプルシートを作成するため、半ば破壊検査となり、ランニング中に随時測定するようなリアルタイムの評価ができない。よって、ポータブル静止摩擦計が望ましい。しかし、上記装置に限定されず、同様な原理に基づいて測定できる装置であれば特に上記装置、条件で測定されたものでなくても良い。

【0102】(ワックスの分散平均粒径)本発明に関わるワックスの分散平均粒径は、トナーの超薄切片をTEM(透過型電子顕微鏡)で観察することにより解析できる。必要によりTEM像をコンピュータに取り込み画像処理ソフトウェアにより分散平均粒子径を求める。TEM以外の手段として光学顕微鏡、CCDカメラ像、レーザ顕微鏡等が利用でき、平均粒子径が測定できる手段であれば特に制約されない。

【0103】(バインダー樹脂)本発明のトナーのバインダー樹脂としては、ポリスチレン、ポリパークロロスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレンおよびその置換体の重合体；スチレン-パークロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチ

ル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン- α -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、エポキシ樹脂、ポリオール樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリビニルブチラル、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックスなどが挙げられ、単独あるいは混合して使用できる。特に、ポリエステル樹脂、ポリオール樹脂がより好ましい。

【0104】より好ましくは、前述のポリオール樹脂あ



(式中、 R^1 及び R^2 は、同一でも異なってもよく、炭素数2~4のアルキレン基であり、また x 、 y は繰り返し単位の数であり、各々1以上であって、 $x+y=2\sim 16$ である。)、

③3価以上の多価カルボン酸ならびにその低級アルキルエステル及び酸無水物、及び3価以上の多価アルコールのいずれかから選ばれる少なくとも一種の、上記①②③を反応させてなるポリエステル樹脂であることが好ましい。

【0107】ここで、①の2価カルボン酸ならびにその低級アルキルエステル及び酸無水物の一例としては、テレフタル酸、イソフタル酸、セバシン酸、イソデシルコハク酸、マレイン酸、フマル酸及びこれらのモノメチル、モノエチル、ジメチル及びジエチルエステル、及び無水フタル酸、無水マレイン酸等があり、特にテレフタル酸、イソフタル酸及びこれらのジメチルエステルが耐ブロッキング性及びコストの点で好ましい。これらの2価カルボン酸ならびにその低級アルキルエステル及び酸無水物はトナーの定着性や耐ブロッキング性に大きく影響する。すなわち、縮合度にもよるが、芳香族系のテレフタル酸、イソフタル酸等を多く用いると耐ブロッキング性は向上するが、定着性が低下する。逆に、セバシン酸、イソデシルコハク酸、マレイン酸、フマル酸等を多く用いると定着性は向上するが、耐ブロッキング性が低下する。従って、他のモノマー組成や比率、縮合度に合わせてこれらの2価カルボン酸類が適宜選定され、単独

あるいは少なくとも主鎖にエポキシ樹脂部とポリオキシアルキレン部を有するポリオール樹脂を含むことで、十分な耐圧縮強度、引張破断強度、環境安定性、安定した定着特性、コピー定着画像面の塩化ビニル系樹脂へのシートに密着時のシートへのトナー画像の転移防止を図ることができる。特にカラートナーに使用した場合、カラー再現性、安定した光沢、コピー定着画像のカール防止等に効果をもたらしより好ましい。さらに少なくともポリオール樹脂部とポリエステル樹脂部を含むことで、耐圧縮強度とともに伸縮性と付着性のバランスのとれたトナーとなり、さらに安定した転写性、現像性、定着特性が得られ、より好ましい。

【0105】ここで、ポリエステル樹脂としては、各種のタイプのものが使用できるが、特に、

①2価のカルボン酸ならびにその低級アルキルエステル及び酸無水物のいずれかから選ばれる少なくとも一種、

②下記一般式(2)で示されるジオール成分

【0106】

【化2】

又は組み合わせて使用される。

【0108】②の前記一般式(2)で示されるジオール成分の一例としては、ポリオキシプロピレン- (n) -ポリオキシエチレン- (n') -2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン- (n) -2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン- (n) -2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等が挙げられるが、特に、 $2.1 \leq n \leq 2.5$ であるポリオキシプロピレン- (n) -2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン及び $2.0 \leq n \leq 2.5$ であるポリオキシエチレン- (n) -2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンが好ましい。このようなジオール成分は、ガラス転移温度を向上させ、反応を制御し易くするという利点がある。

【0109】なお、ジオール成分として、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、プロピレングリコール等の脂肪族ジオールを使用することも可能である。

【0110】③の3価以上の多価カルボン酸ならびにその低級アルキルエステル及び酸無水物の一例としては、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸(トリメリット酸)、1, 3, 5-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカ

ルボン酸、1, 2, 4-ブタントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサトリカルボン酸、1, 3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、テトラ(メチレンカルボキシ)メタン、1, 2, 7, 8-オクタンテトラカルボン酸、エンポール三量体酸及びこれらのモノメチル、モノエチル、ジメチルおよびジエチルエステル等が挙げられる。

【0111】また、③の3価以上の多価アルコールの一例としては、ソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサントテロール、1, 4-ソルピタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、ショ糖、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 5-ペンタントリオール、グリセロール、ジグリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5-トリヒドロキシメチルベンゼン等が挙げられる。

【0112】ここで、3価以上の多価単量体の配合割合は、単量体組成物全体の1~30モル%程度が適当である。1モル%以下のときには、トナーの耐オフセット性が低下し、また、耐久性も悪化しやすい。一方、30モル%以上のときには、トナーの定着性が悪化しやすい。これらの3価以上の多価単量体のうち、特にベンゼントリカルボン酸、これらの酸の無水物又はエステル等のベンゼントリカルボン酸類が好ましい。すなわち、ベンゼントリカルボン酸類を用いることにより、定着性と耐オフセット性の両立を図ることができる。

【0113】また、これらのポリエステル樹脂やポリオール樹脂は、高い架橋密度を持たせると、透明性や光沢度が得られにくくなるため、好ましくは、非架橋もしくは弱い架橋（THF不溶分が5%以下）であることが好ましい。また、これらの結着樹脂の製造法は、特に限定されるものではなく、塊状重合、溶液重合、乳化重合、懸濁重合等のいずれも用いることができる。

【0114】（着色剤）本発明のトナーの着色剤としては公知の染料及び顔料が使用でき、例えば、カーボンブラック、ニグロシン染料、鉄黒、ナフトールイエローS、ハンザイエロー（10G、5G、G）、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、黄鉛、チタン黄、オイルイエロー、ハンザイエロー、（GR、A、RN、R）、ピグメントイエローL、ベンジジンイエロー（G、GR）、パーマントイエロー（NCG）、パルカンファストイエロー（5G、R）、タートラジンレーキ、キノリンイエローレーキ、アンスラゲンイエローBGL、イソインドリノンイエロー、ベンガラ、鉛丹、鉛朱、カドミウムレッド、カドミウムマーカーキュリレッド、アンチモン朱、パーマントレッド4R、パラレッド、ファイヤーレッド、バラクロールオルトニトロアニリンレッド、リソールファストスカーレットG、ブリリアントファストスカーレット、ブリリアントカーミンB

S、パーマントレッド（F2R、F4R、FR、FRL、FRL、F4RH）、ファストスカーレットVD、ベルカンファストルビンB、ブリリアントスカーレットG、リソールルビンGX、パーマントレッドF5R、ブリリアントカーミン6B、ピグメントスカーレット3B、ボルドー5B、トルイジンマルーン、パーマントボルドーF2K、ヘリオボルドーBL、ボルドー10B、ボンマルーンライト、ボンマルーンメジウム、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、ローダミンレーキY、アリザリンレーキ、チオインジゴレットB、チオインジゴマルーン、オイルレッド、キナクリドンレッド、ピラゾロンレッド、クロームバーミリオン、ベンジジンオレンジ、ペリノンオレンジ、オイルオレンジ、コバルトブルー、セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、ピーコックブルーレーキ、ピクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダンスレンブルー（RS、BC）、インジゴ、群青、紺青、アントラキノンブルー、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、コバルト紫、マンガン紫、ジオキサジンバイオレット、アントラキノンバイオレット、クロムグリーン、ジnkグリーン、酸化クロム、ピリジアンエメラルドグリーン、ピグメントグリーンB、ナフトールグリーンB、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン、アントラキノングリーン、酸化チタン、亜鉛華、リトボン及びそれらの混合物等である。使用量は一般にバインダー樹脂100重量部に対し0.1~50重量部である。

【0115】（マスターバッチ顔料）本発明では、樹脂と顔料との親和性を向上させる目的で、あらかじめ樹脂と顔料を1:1程度で混合、混練りしたマスターバッチ顔料を用いることもできる。より好ましくは低極性溶媒可溶成分量の樹脂と顔料を有機溶剤を用いずに加熱混練して製造することで、環境帯電安定性の優れたマスターバッチ顔料とすることができる。さらに、乾燥粉体顔料を用い、樹脂と濡らす方法として水を用いることで、より分散性を向上できる。一般的に着色剤として使用される有機顔料は疎水性であるが、その製造工程においては水洗、乾燥という工程をとっているため、ある程度の力を加えれば顔料凝集体内部にまで水を染み込ませることが可能である。この凝集体内部に水が染み込んだ顔料と樹脂を混合したものを、開放型の混練機で、100℃以上の設定温度で混練すると、凝集体内部の水は瞬時に沸点に達し、体積膨張するため、凝集体内部から凝集体を解砕しようとする力が加わることになる。この凝集体内部からの力は、外部から加える力に比べ非常に効率良く凝集体を解砕することが可能である。さらにこのとき、樹脂は軟化点以上の温度に加熱されているため、粘度が低くなり、凝集体を効率よく濡らすようになるのと同時に、凝集体内部の沸点温度近い水といわゆるフラッシング

グに似た効果で置換されることにより、1次粒子に近い状態で顔料が分散したマスターバッチ顔料を得ることができる。さらに、水が蒸発している過程においては、水の蒸発に伴う気化熱を混練物から奪うため、混練物の温度は100℃以下の比較的低温高粘度に保持されるため、剪断力が有効に顔料凝集体に加えられるという効果も合わせもつ。マスターバッチ顔料製造用の開放型混練機としては通常の2本ロール、3本ロールの他、バンバリーミキサーを開放型として使用する方法や、三井鉱山社製連続式2本ロール混練機等を用いることができる。

【0116】(帯電制御剤) 本発明のトナーは、必要に応じて帯電制御剤を含有してもよい。帯電制御剤としては公知のものが使用でき、例えばニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、クロム含有金属錯体染料、モリブデン酸キレート顔料、ローダミン系染料、アルコキシ系アミン、4級アンモニウム塩(フッ素変性4級アンモニウム塩を含む)、アルキルアミド、燐の単体または化合物、タングステンの単体または化合物、フッ素系活性剤、サリチル酸金属塩、およびサリチル酸誘導体の金属塩等である。具体的にはニグロシン系染料のボントロン03、第四級アンモニウム塩のボントロンP-51、含金属アゾ染料のボントロンS-34、オキシナフトエ酸系金属錯体のE-82、サリチル酸系金属錯体のE-84、フェノール系縮合物のE-89(以上、オリエント化学工業社製)、第四級アンモニウム塩モリブデン錯体のTP-302、TP-415(以上、保土谷化学工業社製)、第四級アンモニウム塩のコピーチャージPSY VP2038、トリフェニルメタン誘導体のコピーブルーPR、第四級アンモニウム塩のコピーチャージNEG VP2036、コピーチャージNX VP434(以上、ヘキスト社製)、LRA-901、ホウ素錯体であるLR-147(日本カーリット社製)、銅フタロシアニン、ペリレン、キナクリドン、アゾ系顔料、その他スルホン酸基、カルボキシル基、4級アンモニウム塩等の官能基を有する高分子系の化合物が挙げられる。

【0117】本発明において帯電制御剤の使用量は、バインダー樹脂の種類、必要に応じて使用される添加剤の有無、分散方法を含めたトナー製造方法によって決定されるもので、一義的に限定されるものではないが、好ましくはバインダー樹脂100重量部に対して、0.1~10重量部の範囲で用いられる。好ましくは、2~5重量部の範囲がよい。10重量部を越える場合にはトナーの帯電性が大きすぎ、主帯電制御剤の効果を減退させ、現像ローラとの静止電的吸引力が増大し、現像剤の流動性低下や、画像濃度の低下を招く。

【0118】(キャリア) また、本発明のトナーを2成分系現像剤に用いる場合には、磁性キャリアと混合して用いれば良く、現像剤中のキャリアとトナーの含有比は、キャリア100重量部に対してトナー1~10重量

部が好ましい。磁性キャリアとしては、粒子径20~200μm程度の鉄粉、フェライト粉、マグネタイト粉、磁性樹脂キャリアなど従来から公知のものが使用できる。また、被覆材料としては、アミノ系樹脂、例えば尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。また、ポリビニルおよびポリビニリデン系樹脂、例えばアクリル樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリスチレン樹脂およびスチレンアクリル共重合樹脂等のポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル等のハロゲン化オレフィン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂およびポリブチレンテレフタレート樹脂等のポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリ弗化ビニル樹脂、ポリ弗化ビニリデン樹脂、ポリトリフルオロエチレン樹脂、ポリヘキサフルオロプロピレン樹脂、弗化ビニリデンとアクリル単量体との共重合体、弗化ビニリデンと弗化ビニルとの共重合体、テトラフルオロエチレンと弗化ビニリデンと非弗化単量体とのターポリマー等のフルオロターポリマー、およびシリコン樹脂等が使用できる。また、これら被覆材料の膜厚は0.01~3μm、より好ましくは0.1~0.3μmである。0.01μm以下であると膜制御が困難でかつコート膜としての機能が発揮できない。さらに3μm以上であると導電性が得られず、好ましくない。また必要に応じて、導電粉等を被覆樹脂中に含有させてもよい。導電粉としては、金属粉、カーボンブラック、酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛等が使用できる。これらの導電粉は、平均粒子径1μm以下のものが好ましい。平均粒子径が1μmよりも大きくなると、電気抵抗の制御が困難になる。また、本発明のトナーはキャリアを使用しない1成分系の磁性トナー、或いは非磁性トナーとしても用いることができる。

【0119】(磁性材料) 更に、本発明のトナーは、磁性材料を含有させ、磁性トナーとしても使用し得る。磁性トナーとする場合には、トナー粒子に磁性体の微粒子を含有させれば良い。斯かる磁性体としては、フェライト、マグネタイトをはじめとする鉄、ニッケル、コバルトなどの強磁性を示す金属もしくは合金またはこれらの元素を含む化合物、強磁性元素を含まないが適当な熱処理を施すことによって強磁性を示すようになる合金、例えばマンガン銅アルミニウム、マンガン-銅-錫などのマンガンと銅とを含むホイスラー合金と呼ばれる種類の合金、二酸化クロム、その他を挙げることができる。磁性体は、平均粒径が0.1~1μmの微粉末の形態で均一に分散されて含有されることが好ましい。そして磁性体の含有割合は、得られるトナーの100重量部に対して、10~70重量部であることが好ましく、特に20~50重量部であることが好ましい。

【0120】(ワックス) トナーあるいは現像剤に定着離型性を持たせるために、トナーあるいは現像剤の中にワックスを含有させることが好ましい。特に画像定着部にオイル塗布を行わない、オイルレス定着機を用いた場合、トナー中にワックスを含むことが好ましい。前記ワックスは、その融点が40～120℃のものであり、特に50～110℃のものであることが好ましい。ワックスの融点が過大のときには低温での定着性が不足する場合があります、一方融点が過小のときには耐オフセット性、耐久性が低下する場合があります。なお、ワックスの融点は、示差走査熱量測定法(DSC)によって求めることができる。すなわち、数mgの試料を一定の昇温速度、例えば(10℃/min)で加熱したときの融解ピーク値を融点とする。ワックスの含有量は0～20重量部が好ましく、特に0～10重量部であることがより好ましい。

【0121】本発明に用いることができるワックスとしては、例えば固形のパラフィンワックス、マイクロワックス、ライスワックス、脂肪酸アミド系ワックス、脂肪酸系ワックス、脂肪酸モノケトン類、脂肪酸金属塩系ワックス、脂肪酸エステル系ワックス、部分ケン化脂肪酸エステル系ワックス、シリコーンワニス、高級アルコール、カルナウバワックスなどを挙げることができる。また低分子量ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンなども用いることができる。特に、環球法による軟化点が60～150℃のポリオレフィン、エステルが好ましく、さらには当該軟化点が70～120℃のポリオレフィン、エステルが好ましい。

【0122】さらに好ましくは、酸価5以下の脱遊離脂肪酸型カルナウバワックス、モンタン系エステルワックス、酸価10～30の酸化ライスワックス及びサゾールワックスから選ばれた少なくとも一種のワックス類を含有することが効果的であることが判明した。脱遊離脂肪酸型カルナウバワックスは、カルナウバワックスを原料にして遊離脂肪酸を脱離したものであり、このため酸価が5%以下となり、且つ従来のカルナウバワックスより微結晶となり、結着樹脂中での分散平均粒径が1μm以下となり、分散性が向上する。モンタン系エステルワックスは鉱物より精製されたものであり、カルナウバワックスと同様に微結晶となり、結着樹脂中での分散平均粒径が1μm以下となり、分散性が向上する。モンタン系エステルワックスの場合、酸価として特に5～14であることが好ましい。

【0123】なお、ワックスの分散径は3μm以下であることが望ましく、より好ましくは2μm以下、さらに好ましくは1μm以下である。3μm以上の分散径になるとワックス流出性、転写材剥離性は向上するが、トナーとしての高温高湿耐久性、帯電安定性等が低下する。

【0124】また、酸化ライスワックスは、米ぬかワックスを空気酸化したものである。酸価は10～30であ

ることが好ましく、10未満では定着下限温度が上昇し、低温定着性が不十分となり、30より大きいとコールドオフセット温度が上昇しやはり低温定着性が不十分となる。サゾールワックスとしては、サゾール社製サゾールワックスH1、H2、A1、A2、A3、A4、A6、A7、A14、C1、C2、SPRAY30、SPRAY40等が使用できるが、中でもH1、H2、SPRAY30、SPRAY40が低温定着、保存安定性に優れ好ましい。また、上記ワックスは単独で用いても組み合わせで用いても良く、結着樹脂100重量部に対して1～15重量部、好ましくは2～10重量部含有させることで、前記に示した良好な結果が得られる。

【0125】(クリーニング性向上剤) 感光体や一次転写媒体に残存する転写後の現像剤を除去するためのクリーニング性向上剤をトナー中に含有あるいはトナー表面に添加、あるいは現像剤中に含有、あるいは表面に添加することがより好ましい。クリーニング性向上剤としては、例えばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸など脂肪酸金属塩、例えばポリメチルメタクリレート微粒子、ポリスチレン微粒子などのソープフリー乳化重合などによって製造されたポリマー微粒子などを挙げることもできる。ポリマー微粒子は比較的粒度分布が狭く、体積平均粒径が0.01～1μmのものが好ましい。クリーニング性向上剤の含有量は0.001～5重量部が好ましく、特に0.001～1重量部であることがより好ましい。

【0126】(製造方法) 本発明の製造方法は、少なくともバインダー剤樹脂、主帯電制御剤および顔料を含む現像剤成分を機械的に混合する工程と、熔融混練する工程と、粉碎する工程と、分級する工程とを有するトナーの製造方法が適用できる。また機械的に混合する工程や熔融混練する工程において、粉碎または分級する工程で得られる製品となる粒子以外の粉末を戻して再利用する製造方法も含まれる。

【0127】ここで言う製品となる粒子以外の粉末(副製品)とは熔融混練する工程後、粉碎工程で得られる所望の粒径の製品となる成分以外の微粒子や粗粒子や引き続いて行なわれる分級工程で発生する所望の粒径の製品となる成分以外の微粒子や粗粒子を意味する。このような副製品を混合工程や熔融混練する工程で原料と好ましくは副製品1に対しその他原材料99から副製品50に対し、その他原材料50の重量比率で混合するのが好ましい。

【0128】少なくともバインダー剤樹脂、主帯電制御剤および顔料、副製品を含む現像剤成分を機械的に混合する混合工程は、回転させる羽による通常の混合機などを用いて通常の条件で行なえばよく、特に制限はない。

【0129】以上の混合工程が終了したら、次いで混合物を混練機に仕込んで熔融混練する。熔融混練機としては、一軸、二軸の連続混練機や、ロールミルによるバツ

チ式混練機を用いることができる。例えば、神戸製鋼所社製KTK型2軸押出機、東芝機械社製TEM型押出機、ケイ・シー・ケイ社製2軸押出機、池貝鉄工所社製PCM型2軸押出機、プス社製コニーダー等が好適に用いられる。

【0130】この熔融混練は、バインダー樹脂の分子鎖の切断しないような適正な条件で行なうことが重要である。具体的には、熔融混練温度は、バインダー樹脂の軟化点を参考に行なうべきであり、軟化点より低温過ぎると切断が激しく、高温過ぎると分散が進まない。またトナー中の揮発性成分量を制御する場合、熔融混練温度と時間、雰囲気は、そのときの残留揮発性成分量をモニターしながら最適条件を設定することがより好ましい。

【0131】以上の熔融混練工程が終了したら、次いで混練物を粉碎する。この粉碎工程においては、まず粗粉碎し、次いで微粉碎することが好ましい。この際、ジェット気流中で衝突板に衝突させて粉碎したり、機械的に回転するローターとステーターの狭いギャップで粉碎する方式が好ましく用いられる。

【0132】この粉碎工程が終了した後に、粉碎物を遠心力などで気流中で分級し、もって所定の粒径例えば体積平均粒径が $5\sim 20\mu\text{m}$ のトナー（母体粒子）を製造する。トナーの体積平均粒径は $2\sim 8\mu\text{m}$ であることが、画像品質、製造コスト、外添剤との被覆率等からより好ましい。体積平均粒径は例えば、COULTERT A-II（COULTER ELECTRONICS, INC）等を用いて測定できる。

【0133】また、トナーを調製する際には、トナーの流動性や保存性、現像性、転写性を高めるために、以上のようにして製造されたトナーにさらに先に挙げた本発明の酸化微粒子、疎水性シリカ微粉末等の無機微粒子を添加混合してもよい。外添剤の混合は一般の粉体の混合機が用いられるが、ジャケット等装備して、内部の温度を調節できることが好ましい。外添剤に与える負荷の履歴を変えるには、途中または漸次外添剤を加えていけばよい。もちろん混合機の回転数、回転速度、時間、温度などを変化させてもよい。はじめに強い負荷を、次に比較的弱い負荷を与えても良いし、その逆でも良い。使用できる混合設備の例としては、V型混合機、ロックンギミキサー、レーディゲミキサー、ナウターミキサー、ヘンシェルミキサーなどが挙げられる。

【0134】また、その他の製造法として、重合法、カプセル法等を用いることも可能である。これらの製造法の概略を以下に述べる。

（重合法）

①重合性モノマー、必要に応じて重合開始剤、着色剤等を水性分散媒中で造粒する。

②造粒されたモノマー組成物粒子を適当な粒子径に分級する。

③上記分級により得た規定内粒径のモノマー組成物粒子

を重合させる。

④適当な処理をして分散剤を取り除いた後、上記により得た重合生成物をろ過、水洗、乾燥して母体粒子を得る。

【0135】（カプセル法）

①樹脂、必要に応じて着色剤等を混練機等で混練し、熔融状態のトナー芯材を得る。

②トナー芯材を水中に入れて強く攪拌し、微粒子状の芯材を作成する。

③シェル材溶液中に上記芯材微粒子を入れ、攪拌しながら、貧溶媒を滴下し、芯材表面をシェル材で覆うことによりカプセル化する。

④上記により得たカプセルをろ過後、乾燥して母体粒子を得る。

【0136】（中間転写体）本発明における転写システムの中間転写体の1実施形態について説明する。図1は本実施形態に係る複写機の概略構成図である。像担持体としての感光体ドラム（以下、感光体という）（10）の回りには、帯電装置としての帯電ローラ（20）、露光装置（30）、クリーニングブレードを有するクリーニング装置（60）、除電装置としての除電ランプ（70）、現像装置（40）、中間転写体としての中間転写体（50）とが配設されている。該中間転写体（50）は、複数の懸架ローラ（51）によって懸架され、図示しないモータ等の駆動手段により矢印方向に無端状に走行するように構成されている。この該懸架ローラ（51）の一部は、中間転写体へ転写バイアスを供給する転写バイアスローラとしての役目を兼ねており、図示しない電源から所定の転写バイアス電圧が印加される。また、該中間転写体（50）のクリーニングブレードを有するクリーニング装置（90）も配設されている。また、該中間転写体（50）に対向し、最終転写材としての転写紙（100）に現像像を転写するための転写手段として転写ローラ（80）が配設され、該転写ローラ（80）は図示しない電源装置により転写バイアスを供給される。そして、上記中間転写体（50）の周りには、電荷付与手段としてのコロナ帯電器（52）が設けられている。

【0137】上記現像装置（40）は、現像剤担持体としての現像ベルト（41）と、該現像ベルト（41）の回りに併設した黒（以下、Bkという）現像ユニット（45K）、イエロー（以下、Yという）現像ユニット（45Y）、マゼンタ（以下、マゼンタという）現像ユニット（45M）、シアン（以下、Cという）現像ユニット（45C）とから構成されている。また、該現像ベルト（41）は、複数のベルトローラに張り渡され、図示しないモータ等の駆動手段により矢印方向に無端状に走行するように構成され、上記感光体（10）との接触部では該感光体（10）とほぼ同速で移動する。

【0138】各現像ユニットの構成は共通であるので、

以下の説明はBk現像ユニット(45K)についてのみ行ない、他の現像ユニット(45Y)、(45M)、(45C)については、図中でBk現像ユニット(45K)におけるものと対応する部分に、該ユニットにおけるものに付した番号の後にY、M、Cを付すに止め説明は省略する。現像ユニット(45K)は、トナー粒子とキャリア液成分とを含む、高粘度、高濃度の液体现像剤を収容する現像タンク(42K)と、下部を該現像タンク(42K)内の液体现像剤に浸漬するように配設された汲み上げローラ(43K)と、該汲み上げローラ(43K)から汲み上げられた現像剤を薄層化して現像ベルト(41)に塗布する塗布ローラ(44K)とから構成されている。該塗布ローラ(44K)は、導電性を有しており、図示しない電源から所定のバイアスが印加される。

【0139】なお、本実施形態に係る複写機の装置構成としては、図1に示すような装置構成以外にも、図2に示すような、各色の現像ユニット(45)を感光体(10)の回りに併設した装置構成であっても良い。

【0140】次に、本実施形態に係る複写機の動作について説明する。図1において、感光体(10)を矢印方向に回転駆動しながら帯電ローラ(20)により一様帯電した後、露光装置(30)により図示しない光学系で原稿からの反射光を結像投影して該感光体(10)上に静電潜像を形成する。この静電潜像は、現像装置(40)により現像され、顕像としてのトナー像が形成される。現像ベルト(41)上の現像剤薄層は、現像領域において感光体との接触により薄層の状態で該ベルト(41)から剥離し、感光体(10)上の潜像の形成されている部分に移行する。この現像装置(40)により現像されたトナー像は、感光体(10)と等速移動している中間転写体(50)との当接部(一次転写領域)にて中間転写体(50)の表面に転写される(一次転写)。3色あるいは4色を重ね合わせる転写を行なう場合は、この行程を各色ごとに繰り返し、中間転写体(50)にカラー画像を形成する。

【0141】上記中間転写体上の重ね合せトナー像に電荷を付与するための上記コロナ帯電器(52)を、該中間転写体(50)の回転方向において、上記感光体(10)と該中間転写体(50)との接触対向部の下流側で、かつ該中間転写体(50)と転写紙(100)との接触対向部の上流側の位置に設置する。そして、このコロナ帯電器(52)が、該トナー像に対して、該トナー像を形成するトナー粒子の帯電極性と同極性の真電荷を付与し、転写紙(100)へ良好な転写がなされるに十分な電荷をトナー像に与える。上記トナー像は、上記コロナ帯電器(52)により帯電された後、上記転写ローラ(80)からの転写バイアスにより、図示しない給紙部から矢印方向に搬送された転写紙(100)上に一括転写される(二次転写)。この後、トナー像が転写さ

れた転写紙(100)は、図示しない分離装置により感光体(10)から分離され、図示しない定着装置で定着処理がなされた後に装置から排紙される。一方、転写後の感光体(10)は、クリーニング装置(60)によって未転写トナーが回収除去され、次の帯電に備えて除電ランプ(70)により残留電荷が除電される。

【0142】該中間転写体の静止摩擦係数は前述したように、好ましくは0.1~0.6、より好ましくは0.3~0.5が良い。該中間転写体の体積抵抗は数 Ωcm 以上 $10^3\Omega\text{cm}$ 以下であることが好ましい。体積抵抗を数 Ωcm 以上 $10^3\Omega\text{cm}$ 以下とすることにより、中間転写体自身の帯電を防ぐとともに、電荷付与手段により付与された電荷が該中間転写体上に残留しにくくなるので、二次転写時の転写ムラを防止できる。また、二次転写時の転写バイアス印加を容易にできる。

【0143】中間転写体の材質は特に制限されず、公知の材料が使用できる。その一例を以下に示す。

(1) ヤング率(引張弾性率)の高い材料を単層ベルトとして用いたものであり、PC(ポリカーボネイト)、PVDF(ポリフッ化ビニリデン)、PAT(ポリアルキレンテレフタレート)、PC(ポリカーボネイト)/PAT(ポリアルキレンテレフタレート)のブレンド材料、ETFE(エチレンテトラフロロエチレン共重合体)/PC、ETFE/PAT、PC/PATのブレンド材料、カーボンブラック分散の熱硬化性ポリイミドなど。これらヤング率の高い単層ベルトは画像形成時の応力に対する変形量が少なく、特にカラー画像形成時にレジズレを生じにくいとの利点を有している。

(2) 上記のヤング率の高いベルトを基層とし、その外周上に表面層または中間層を付与した2~3層構成のベルトであり、これら2~3層構成のベルトは単層ベルトの硬さに起因し発生するライン画像の中抜けを防止する性能を有している。

(3) ゴムおよびエラストマーを用いたヤング率の比較的低いベルトであり、これらのベルトは、その柔らかさによりライン画像の中抜けが殆ど生じない利点を有している。また、ベルトの幅を駆動ロールおよび張架ロールより大きくし、ロールより突出したベルト耳部の弾力性を利用して蛇行を防止するので、リブや蛇行防止装置を必要とせず低コストを実現できる。

【0144】中間転写ベルトは、従来から弗素系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリイミド樹脂等が使用されてきていたが、近年ベルトの全層や、ベルトの一部を弾性部材にした弾性ベルトが使用されてきている。樹脂ベルトを用いたカラー画像の転写は以下の課題がある。カラー画像は通常4色の着色トナーで形成される。1枚のカラー画像には、1層から4層までのトナー層が形成されている。トナー層は1次転写(感光体から中間転写ベルトへの転写)や、2次転写(中間転写ベルトからシートへの転写)を通過することで圧力を受け、トナー同士の

- 凝集力が高くなる。トナー同士の凝集力が高くなると文字の中抜けやベタ部画像のエッジ抜けの現象が発生しやすくなる。樹脂ベルトは硬度が高くトナー層に応じて変形しないため、トナー層を圧縮させやすく文字の中抜け現象が発生しやすくなる。

【0145】また、最近ではフルカラー画像を様々な用紙、例えば和紙や意図的に凹凸を付けや用紙に画像を形成したいという要求が高くなってきている。しかし、平滑性の悪い用紙は転写時にトナーと空隙が発生しやすく、転写抜けが発生しやすくなる。密着性を高めるために2次転写部の転写圧を高めると、トナー層の凝縮力を高めることになり、上述したような文字の中抜けを発生させることになる。

【0146】弾性ベルトは次の狙いで使用される。弾性ベルトは、転写部でトナー層、平滑性の悪い用紙に対応して変形する。つまり、局部的な凹凸に追従して弾性ベルトは変形するため、過度にトナー層に対して転写圧を高めることなく、良好な密着性が得られ文字の中抜けのない、平面性の悪い用紙に対しても均一性の優れた転写画像を得ることができる。

【0147】弾性ベルトの樹脂は、ポリカーボネート、フッ素系樹脂(ETFE、PVDF)、ポリスチレン、クロロポリスチレン、ポリ- α -メチルスチレン、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-塩化ビニル共重合体、スチレン-酢酸ビニル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体(スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体及びスチレン-アクリル酸フェニル共重合体等)、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体(スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸フェニル共重合体等)、スチレン- α -クロルアクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル-アクリル酸エステル共重合体等のスチレン系樹脂(スチレンまたはスチレン置換体を含む単重合体または共重合体)、メタクリル酸メチル樹脂、メタクリル酸ブチル樹脂、アクリル酸エチル樹脂、アクリル酸ブチル樹脂、変性アクリル樹脂(シリコン変性アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂変性アクリル樹脂、アクリル・ウレタン樹脂等)、塩化ビニル樹脂、スチレン-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ロジン変性マレイン酸樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエステルポリウレタン樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブタジエン、ポリ塩化ビニリデン、アイオノマー樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコン樹脂、ケトン樹脂、エチレン-エチルアクリレート共重合体、キシレン樹脂及びポリビニルブチラール樹脂、ポリアミド樹脂、変性ポリフェニレンオキサイド樹脂等からなる群より選ばれ

る1種類あるいは2種類以上を使用することができる。ただし、上記材料に限定されるものではないことは当然である。

【0148】弾性材ゴム、エラストマーとしては、ブチルゴム、フッ素系ゴム、アクリルゴム、EPDM、NBR、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレンゴム天然ゴム、イソプレンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、ブタジエンゴム、エチレン-プロピレンゴム、エチレン-プロピレンターポリマー、クロロプレンゴム、クロロスルホン化ポリエチレン、塩素化ポリエチレン、ウレタンゴム、シンジオタクチック1, 2-ポリブタジエン、エピクロロヒドリン系ゴム、シリコンゴム、フッ素ゴム、多硫化ゴム、ポリノルボルネンゴム、水素化ニトリルゴム、熱可塑性エラストマー(例えばポリスチレン系、ポリオレフィン系、ポリ塩化ビニル系、ポリウレタン系、ポリアミド系、ポリウレア、ポリエステル系、フッ素樹脂系)等からなる群より選ばれる1種類あるいは2種類以上を使用することができる。ただし、上記材料に限定されるものではないことは当然である。

【0149】抵抗値調節用導電剤は特に制限はないが、例えば、カーボンブラック、グラファイト、アルミニウムやニッケル等の金属粉末、酸化錫、酸化チタン、酸化アンチモン、酸化インジウム、チタン酸カリウム、酸化アンチモン-酸化錫複合酸化物(ATO)、酸化インジウム-酸化錫複合酸化物(ITO)等の導電性金属酸化物、導電性金属酸化物は、硫酸バリウム、ケイ酸マグネシウム、炭酸カルシウム等の絶縁性微粒子を被覆したものでもよい。ただし、上記導電剤に限定されるものではないことは当然である。

【0150】表層材料、表層は弾性材料による感光体への汚染防止と、転写ベルト表面への表面摩擦抵抗を低減させてトナーの付着力を小さくしてクリーニング性、2次転写性を高めるものが要求される。たとえば、ポリウレタン、ポリエステル、エポキシ樹脂等の1種類あるいは2種類以上を使用し、表面エネルギーを小さくし、潤滑性を高める材料、たとえばフッ素樹脂、フッ素化合物、フッ化炭素、2酸化チタン、シリコンカーバイド等の粉体、粒子を1種類あるいは2種類以上または粒径を異ならしたものを分散させ使用することができるまたフッ素系ゴム材料のように熱処理を行なうことで表面にフッ素リッチな層を形成させ表面エネルギーを小さくさせたものを使用することもできる。

【0151】ベルトの製造方法は限定されるものではない。たとえば、回転する円筒形の型に材料を流し込みベルトを形成する遠心成型法、液体塗料を噴霧し膜を形成させるスプレー塗工法、円筒形の型を材料の溶液の中に浸けて引き上げるディッピング法、内型、外型の中に注入する注型法、円筒形の型にコンパウンドを巻き付け、加硫研磨を行なう方法があるが、これに限定されるものではなく複数の製法を組み合わせることでベルトを製造するこ

とが一般的である。

【0152】弾性ベルトの伸びを防止する方法として、伸びの少ない芯体樹脂層にゴム層を形成する方法、芯体層に伸びを防止する材料を入れる方法等があるが、特に製法に関わるものではない。伸びを防止する芯体層を構成する材料は、例えば、綿、絹、などの天然繊維、ポリエステル繊維、ナイロン繊維、アクリル繊維、ポリオレフィン繊維、ポリビニルアルコール繊維、ポリ塩化ビニル繊維、ポリ塩化ビニリデン繊維、ポリウレタン繊維、ポリアセタール繊維、ポリフロロエチレン繊維、フェノール繊維などの合成繊維、炭素繊維、ガラス繊維、ポロン繊維などの無機繊維、鉄繊維、銅繊維などの金属繊維からなる群より選ばれる1種あるいは2種以上を用い織布状あるいは糸状のものができる。もちろん上記材料に限定されるものではない。

【0153】糸は1本または複数のフィラメントを撚ったもの、片撚糸、諸撚糸、双糸等、どのような撚り方であってもよい。また、例えば上記材料群から選択された材質の繊維を混紡してもよい。もちろん糸に適当な導電処理を施して使用することもできる。一方、織布はメリヤス織り等のような織り方の織布でも使用可能であり、もちろん交織した織布も使用可能であり当然導電処理を施すこともできる。芯体層を設ける製造方法は特に限定されるものではない、例えば筒状に織った織布を金型等に被せ、その上に被覆層を設ける方法、筒状に織った織布を液状ゴム等に浸漬して芯体層の片面あるいは両面に被覆層を設ける方法、糸を金型等に任意のピッチで螺旋状に巻き付け、その上に被覆層を設ける方法等を挙げることができる。弾性層の厚さは、弾性層の硬度にもよるが、厚すぎると表面の伸縮が大きくなり表層に亀裂の発生しやすくなる。また、伸縮量が大きくなることから画像に伸びちじみが大きくなること等から厚すぎることは好ましくない(およそ1mm以上)。

【0154】(タンデム型カラー画像形成装置)本発明のタンデム型カラー画像形成装置の実施形態について説明する。タンデム型の電子写真装置には、図3に示すように、各感光体(1)上の画像を転写装置(2)により、シート搬送ベルト(3)で搬送するシート(s)に順次転写する直接転写方式のものと、図4に示すように、各感光体(1)上の画像を1次転写装置(2)によりいったん中間転写体(4)に順次転写して後、その中間転写体(4)上の画像を2次転写装置(5)によりシート(s)に一括転写する間接転写方式のものとがある。図に示される転写装置(5)は転写搬送ベルトであるが、ローラ形状も方式もある。

【0155】直接転写方式のものと間接転写方式のものとを比較すると、前者は、感光体(1)を並べたタンデム型画像形成装置(T)の上流側に給紙装置(6)を、下流側に定着装置(7)を配置しなければならず、シート搬送方向に大型化する欠点がある。これに対し、後者

は、2次転写位置を比較的自由に設置することができる。給紙装置(6)および定着装置(7)をタンデム型画像形成装置(T)と重ねて配置することができ、小型化が可能となる利点がある。

【0156】また、前者は、シート搬送方向に大型化しないためには、定着装置(7)をタンデム型画像形成装置(T)に接近して配置することとなる。そのため、シート(s)がたわむことができる十分な余裕をもって定着装置(7)を配置することができず、シート(s)の先端が定着装置(7)に進入するときの衝撃(特に厚いシートで顕著となる)や、定着装置(7)を通過するときのシート搬送速度と、転写搬送ベルトによるシート搬送速度との速度差により、定着装置(7)が上流側の画像形成に影響を及ぼしやすい欠点がある。これに対し、後者は、シート(s)がたわむことができる十分な余裕をもって定着装置(7)を配置することができるから、定着装置(7)がほとんど画像形成に影響を及ぼさないようにすることができる。以上のようなことから、最近では、タンデム型電子写真装置の中の、特に間接転写方式のものが注目されてきている。

【0157】そして、この種のカラー電子写真装置では、図4に示すように、1次転写後に感光体(1)上に残留する転写残トナーを、感光体クリーニング装置(8)で除去して感光体(1)表面をクリーニングし、再度の画像形成に備えていた。また、2次転写後に中間転写体(4)上に残留する転写残トナーを、中間転写体クリーニング装置(9)で除去して中間転写体(4)表面をクリーニングし、再度の画像形成に備えていた。

【0158】図5は、本発明の一実施の形態を示すもので、タンデム型間接転写方式の電子写真装置である。図中符号(101)は複写装置本体、(200)はそれを載せる給紙テーブル、(300)は複写装置本体(101)上に取り付けるスキャナ、(400)はさらにその上に取り付ける原稿自動搬送装置(ADF)である。複写装置本体(101)には、中央に、無端ベルト状の中間転写体(11)を設ける。そして、図5に示すとおり、図示例では3つの支持ローラ(14)、(15)、(16)に掛け回して図中時計回りに回転搬送可能とする。この例では、3つのなかで第2の支持ローラ(15)の左に、画像転写後に中間転写体(11)上に残留する残留トナーを除去する中間転写体クリーニング装置(17)を設ける。また、3つのなかで第1の支持ローラ(14)と第2の支持ローラ(15)間に張り渡した中間転写体(11)上には、その搬送方向に沿って、イエロー、シアン、マゼンタ、ブラックの4つの画像形成手段(18)を横に並べて配置してタンデム画像形成装置(29)を構成する。

【0159】そのタンデム画像形成装置(29)の上には、図5に示すように、さらに露光装置(21)を設ける。一方、中間転写体(11)を挟んでタンデム画像形

- 成装置 (29) と反対の側には、2 次転写装置 (22) を備える。2 次転写装置 (22) は、図示例では、2 つのローラ (23) 間に、無端ベルトである 2 次転写ベルト (24) を掛け渡して構成し、中間転写体 (11) を介して第 3 の支持ローラ (16) に押し当てて配置し、中間転写体 (11) 上の画像をシートに転写する。

【0160】2 次転写装置 (22) の横には、シート上の転写画像を定着する定着装置 (25) を設ける。定着装置 (25) は、無端ベルトである定着ベルト (26) に加圧ローラ (27) を押し当てて構成する。上述した 2 次転写装置 (22) には、画像転写後のシートをこの定着装置 (25) へと搬送するシート搬送機能も備える。もちろん、2 次転写装置 (22) として、転写ローラや非接触のチャージャを配置してもよく、そのような場合は、このシート搬送機能を併せて備えることは難しくなる。

【0161】なお、図示例では、このような 2 次転写装置 (22) および定着装置 (25) の下に、上述したタンデム画像形成装置 (29) と平行に、シートの両面に画像を記録すべくシートを反転するシート反転装置 (28) を備える。さて、いまこのカラー電子写真装置を用いてコピーをとるときは、原稿自動搬送装置 (400) の原稿台 (31) 上に原稿をセットする。または、原稿自動搬送装置 (400) を開いてスキャナ (300) のコンタクトガラス (32) 上に原稿をセットし、原稿自動搬送装置 (400) を閉じてそれで押さえる。そして、不図示のスタートスイッチを押すと、原稿自動搬送装置 (400) に原稿をセットしたときは、原稿を搬送してコンタクトガラス (32) 上へと移動して後、他方コンタクトガラス (32) 上に原稿をセットしたときは、直ちにスキャナ (300) を駆動し、第 1 走行体 (33) および第 2 走行体 (34) を走行する。そして、第 1 走行体 (33) で光源から光を発射するとともに原稿面からの反射光をさらに反射して第 2 走行体 (34) に向け、第 2 走行体 (34) のミラーで反射して結像レンズ (35) を通して読取りセンサ (36) に入れ、原稿内容を読み取る。

【0162】また、不図示のスタートスイッチを押すと、不図示の駆動モータで支持ローラ (14)、(15)、(16) の 1 つを回転駆動して他の 2 つの支持ローラを従動回転し、中間転写体 (11) を回転搬送する。同時に、個々の画像形成手段 (18) でその感光体 (81) を回転して各感光体 (81) 上にそれぞれ、ブラック、イエロー、マゼンタ、シアンの単色画像を形成する。そして、中間転写体 (11) の搬送とともに、それらの単色画像を順次転写して中間転写体 (11) 上に合成カラー画像を形成する。一方、不図示のスタートスイッチを押すと、給紙テーブル (200) の給紙ローラ (82) の 1 つを選択回転し、ペーパーバンク (83) に多段に備える給紙カセット (84) の 1 つからシート

を繰り出し、分離ローラ (85) で 1 枚ずつ分離して給紙路 (86) に入れ、搬送ローラ (87) で搬送して複写機本体 (101) 内の給紙路 (88) に導き、レジストローラ (89) に突き当てて止める。または、給紙ローラ (59) を回転して手差しトレイ (91) 上のシートを繰り出し、分離ローラ (92) で 1 枚ずつ分離して手差し給紙路 (53) に入れ、同じくレジストローラ (89) に突き当てて止める。そして、中間転写体 (11) 上の合成カラー画像にタイミングを合わせてレジストローラ (89) を回転し、中間転写体 (11) と 2 次転写装置 (22) との間にシートを送り込み、2 次転写装置 (22) で転写してシート上にカラー画像を記録する。画像転写後のシートは、2 次転写装置 (22) で搬送して定着装置 (25) へと送り込み、定着装置 (25) で熱と圧力とを加えて転写画像を定着して後、切換爪 (55) で切り換えて排出ローラ (56) で排出し、排紙トレイ (57) 上にスタックする。または、切換爪 (55) で切り換えてシート反転装置 (28) に入れ、そこで反転して再び転写位置へと導き、裏面にも画像を記録して後、排出ローラ (56) で排紙トレイ (57) 上に排出する。一方、画像転写後の中間転写体 (11) は、中間転写体クリーニング装置 (17) で、画像転写後に中間転写体 (11) 上に残留する残留トナーを除去し、タンデム画像形成装置 (29) による再度の画像形成に備える。ここで、レジストローラ (89) は一般的には接地されて使用されることが多いが、シートの紙粉除去のためにバイアスを印加することも可能である。

【0163】

【実施例】以下、実施例および比較例を挙げて本発明について具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。また、以下の例において、部および%は、特に断りのない限り重量基準である。用いた評価機、および得られた特性および評価結果は表 1 に示した。実施例において評価は以下のように行った。

【0164】(評価機) 評価で用いる画像は以下の評価機 A、B、C、D いずれかを用いて評価した。

(評価機 A) 4 色の非磁性 2 成分系の現像部と 4 色用の感光体を有するタンデム方式のリコー社製フルカラーレーザープリンター IPSIO Color 8000 の定着ユニットをオイルレス定着ユニットに改良しチューニングした評価機 A を用いて評価した。印字速度は高速印字 (20 枚 ~ 50 枚 / min / A4 まで変化) で評価した。

【0165】(評価機 B) 4 色の非磁性 2 成分系の現像部と 4 色用の感光体を有するタンデム方式のリコー社製フルカラーレーザープリンター IPSIO Color 8000 を改良して、中間転写体上に一次転写し、該トナー像を転写材に二次転写する、中間転写方式に変更して、かつ、定着ユニットをオイルレス定着ユニット

- に改良しチューニングした評価機Bを用いて評価した。印字速度は高速印字（20枚～50枚/min/A4まで変化）で評価した。

【0166】（評価機C）4色の現像部が2成分系現像剤を1つのドラム状感光体に各色現像し、中間転写体に順次転写し、転写材に4色を一括転写する方式のリコー社製フルカラーレーザー複写機 IMAGIO Color 2800の定着ユニットをオイルレス定着ユニットに改良しチューニングした評価機Cを用いて評価した。

【0167】（評価機D）4色の現像部が非磁性一成分系現像剤を1つのベルト感光体に各色順次現像し、中間転写体に順次転写し、転写材に4色を一括転写する方式のリコー社製フルカラーレーザープリンター IPSIO Color 5000の定着ユニットをオイルレス定着ユニットに改良し、オイル塗布型のままチューニングした評価機Dを用いて評価した。

【0168】（評価機E）4色の非磁性2成分系の現像部と4色用の感光体を有するタンデム方式のリコー社製フルカラーレーザープリンター IPSIO Color 8000をオイル塗布型定着部のままチューニングした評価機Eを用いて評価した。印字速度は高速印字（20枚～50枚/min/A4まで変化）で評価した。

【0169】（評価項目）

（1）外添剤埋没性

40℃、80%の環境で1週間保存した後、現像ユニット中で1時間攪拌した後のトナー表面をFE-SEM（日立製電界放出型走査型電子顕微鏡 S-4200）で観察して外添剤の埋め込み状態を観察した。埋め込みが少ないものが良好で、×、△、○、◎の順にランクが良くなる。

（2）トナー飛散性

単色モードで50%画像面積の画像チャートを30,000枚ランニング出力した後、現像部から飛散したトナー量を現像ユニットをオープンにして目視で判断した。×、△、○、◎の順にランクが良くなる。

（3）文字画像内部の中抜け

単色モードで50%画像面積の画像チャートを30,000枚ランニング出力した後、文字部画像をリコー社製タイプDXのOHPシートに4色重ねて出力させ、文字部の線画像内部が抜けるトナー未転写頻度を段階見本と比較した。×、△、○、◎の順にランクが良くなる。

（4）トナー転写率

単色モードで7%画像面積の画像チャートを200,000枚ランニング出力した後、投入したトナー量と廃トナー量の関係から次式により転写率を算出した。

転写率 = $100 \times (\text{投入トナー量} - \text{廃トナー量}) / (\text{投入トナー量})$

転写率90以上を◎、90未満75以上を○、75未満

60以上を△、60未満を×とした。

（5）トナー補給性

90%画像面積の画像チャートと5%画像チャートを4000枚ごとに交互に出力して、そのときのトナーの補給性を調べた。×、△、○、◎の順にトナー補給性が良くなる。

（6）転写チリ

単色モードで50%画像面積の画像チャートを30,000枚ランニング出力した後、10mm×10mmのベタ画像を4色重ねてリコー社製タイプ6000ペーパーに出力させ、転写チリ度合いを段階見本と比較した。

×、△、○、◎の順にランクが良くなる。

（7）細線再現性

単色モードで50%画像面積の画像チャートを30,000枚ランニング出力した後、600dpiの細線画像をリコー社製タイプ6000ペーパーに出力させ、細線のにじみ度合いを段階見本と比較した。×、△、○、◎の順にランクが良くなる。これを4色重ねて行なった。

（8）地肌汚れ

単色モードで50%画像面積の画像チャートを30,000枚ランニング出力した後、白紙画像を現像中に停止させ、現像後の感光体上の現像剤をテープ転写し、未転写のテープの画像濃度との差を938スペクトロデンシトメーター（X-Rite社製）により測定。画像濃度の差が少ない方が地肌汚れは良く、×、△、○、◎の順にランクが良くなる。

（9）画像濃度

単色モードで50%画像面積の画像チャートを150,000枚ランニング出力した後、ベタ画像をリコー社製6000ペーパーに画像出力後、画像濃度をX-Rite（X-Rite社製）により測定。これを4色単独に行ない平均を求めた。この値が、1.2未満の場合は×、1.2以上1.4未満の場合は△、1.4以上1.8未満の場合は○、1.8以上2.2未満の場合は◎とした。

（10）耐熱保存性

各色トナーを10gずつ計量し、20mlのガラス容器に入れ、100回ガラス瓶をタッピングした後、55℃にセットした恒温槽に24時間放置した後、針入度計で針入度を測定した。良好なものから、◎：20mm以上、○：15mm以上20mm未満、△：10mm以上15mm未満、×：10mm未満、とした。

（11）透明性

単色モードで50%画像面積の画像チャートを100,000枚ランニング出力した後、リコー社製タイプDXのOHPシート上に、それぞれ単色で画像濃度：1.0mg/cm²、定着温度：140℃の条件で定着し、スガ試験機社製の直続ヘーズコンピューターHGM-2DP型により測定。透明性の良好な順に◎、○、△、×とした。

(12) 色の鮮やかさ、色再現性

単色モードで50%画像面積の画像チャートを100,000枚ランニング出力した後、色の鮮やかさ、色再現性は、リコー社製6000ペーパーに出力した画像を視覚的に評価した。良好な順に◎、○、△、×とした。

(13) 光沢

単色モードで50%画像面積の画像チャートを100,000枚ランニング出力した後、リコー社製6000ペーパーに出力した画像を、光沢度計(VG-1D)(日本電色社製)を用い、投光角度、受光角度をそれぞれ60°に合わせ、S、S/10切り替えSWはSに合わせ、0調製および標準板を用いた標準設定の後、測定した。光沢度が良好なものから、◎:15以上、○:6以上15未満、△:3以上~6未満、×:3未満、とした。

(14) 高温高湿環境帯電安定性

温度40℃、湿度90%の環境において、単色モードで7%画像面積の画像チャートを100,000枚ランニング出力する間に、1000枚ごとに現像剤を一部サンプリングしてブローオフ法により帯電量を測定して、帯電安定性を評価した。帯電低下が少なく良好な順に◎、○、△、×とした。

(キャリアの製造)

・芯材

Cu-Znフェライト粒子(重量平均径:35μm) 5000部

・コート材

トルエン 450部

シリコーン樹脂SR2400

(東レ・ダウコーニング・シリコーン製、不揮発分50%) 450部

アミノシランSH6020

(東レ・ダウコーニング・シリコーン製) 10部

カーボンブラック 10部

【0172】上記コート材を10分間スターラーで分散してコート液を調整し、このコート液と芯材を流動床内に回転式底板ディスクと攪拌羽根を設けた旋回流を形成させながらコートを行なうコーティング装置に投入して、当該コート液を芯材上に塗布した。得られた塗布物を電気炉で250℃、2時間焼成し上記キャリアを得た。

【0173】実施例1

(酸化物微粒子1、2) コア用原料の液状SiCl₄とTiCl₄について、それぞれ液体原料供給装置を別々に用いてキャリアガスとしてArガスを各々流量300SCCM(毎分標準体積流量(CC)、以下同じ)及び50SCCMで吹き込み、流量250SCCMのSiCl₄蒸気と5.0SCCMのTiCl₄蒸気を、H₂ガス20SLM(毎分標準体積流量(L)、以下同じ)、O₂ガス20SLMと共にコア用バーナーに送り火炎加水分解、融合させてSiO₂とTiO₂の融合微粒子を生成させた。この微粒子を所定の一次粒子径(40nm)

(15) 低温低湿環境帯電安定性

温度10℃、湿度15%の環境において、単色モードで7%画像面積の画像チャートを100,000枚ランニング出力する間に、1000枚ごとに現像剤を一部サンプリングしてブローオフ法により帯電量を測定して、帯電安定性を評価した。帯電低下が少なく良好な順に◎、○、△、×とした。

(16) 定着性

トナーの定着下限温度、定着上限温度が定着温度領域内で充分あり、ホットオフセット、コールドオフセットが発生せず、巻き付き、紙づまり、等、搬送トラブルも発生しにくく、定着の良好な順に◎、○、△、×として総合的な定着性を評価した。

【0170】(2成分現像剤評価) 2成分系現像剤で画像評価する場合は、以下のように、シリコーン樹脂により0.3μmの平均厚さでコーティングされた平均粒径50μmのフェライトキャリアを用い、キャリア100重量部に対し各色トナー5重量部を容器が回転して攪拌される型式のターブラーミキサーを用いて均一混合し帯電させて、現像剤を作成した。

【0171】

m)になるまで成長させ、同時にガスバブリングにより球形化処理を行なうことで円形度0.97の酸化物微粒子1を得た。得られた酸化物微粒子1をヘキサメチルジシラザンにより疎水化処理を行ない、疎水化度(メタノール法)95の酸化物微粒子2を得た。

【0174】(酸化物微粒子3) 酸化物微粒子1においてTiCl₄の代わりにZnCl₂を用いた以外は酸化物微粒子1と同様にして製造した。得られた酸化物微粒子をヘキサメチルジシラザンにより疎水化処理して、疎水化度(メタノール法)96の酸化物微粒子3を得た。

【0175】(酸化物微粒子4) 酸化物微粒子1においてTiCl₄の代わりにGeCl₄を用いた以外は酸化物微粒子1と同様にして製造した。得られた酸化物微粒子をヘキサメチルジシラザンにより疎水化処理して、疎水化度(メタノール法)95の酸化物微粒子4を得た。

【0176】(酸化物微粒子5) 酸化物微粒子1においてTiCl₄を加えず、SiCl₄だけで同様にして製造した。得られた酸化物微粒子をヘキサメチルジシラザ

ンにより疎水化処理して、疎水化度（メタノール法）90の酸化物微粒子5を得た。

【0177】（酸化物微粒子6～11）酸化物微粒子1において、表2に示すように酸化物微粒子の一次粒径、円形度、表面処理剤を変化させた以外は、酸化物微粒子1と同様にして製造した。

【0178】（ポリオール樹脂1）攪拌装置、温度計、N₂導入口、冷却管付セパラブルフラスコに、低分子ビスフェノールA型エポキシ樹脂（数平均分子量：約360）378.4g、高分子ビスフェノールA型エポキシ樹脂（数平均分子量：約2700）86.0g、ビスフェノールA型プロピレンオキサイド付加体のジグリシジル化物〔前記一般式（1）においてn+m：約2.1〕191.0g、ビスフェノールF274.5g、p-ク

（トナーの製造）

<ブラックトナー>

水	1000部
フタロシアニングリーン含水ケーキ（固形分30%）	200部
カーボンブラック（MA60、三菱化学社製）	540部
ポリオール樹脂1	1200部

上記原材料をヘンシェルミキサーにて混合し、顔料凝集体中に水が染み込んだ混合物を得た。これをロール表面温度130℃に設定した2本ロールにより45分間混練

ミルフェノール70.1g、キシレン200gを加えた。N₂雰囲気下で70～100℃まで昇温し、塩化リチウムを0.183g加え、更に160℃まで昇温し減圧下で水を加え、水とキシレンをバブリングさせることで水、キシレン、他揮発性成分、極性溶媒可溶成分を除去し、180℃の反応温度で6～9時間重合させて、M_n：3800、M_w/M_n：3.9、M_p：5000、軟化点109℃、T_g58℃、エポキシ当量20000以上のポリオール樹脂1000gを得た（ポリオール樹脂1）。重合反応ではモノマー成分が残留しないように、反応条件を制御した。主鎖のポリオキシアルキレン部については、NMRにて確認した。

【0179】

ポリオール樹脂1	100部
上記マスターバッチ	8部
帯電制御剤（オリエント化学社製、ボントロンE-84）	2部
ワックス	5部

（脂肪酸エステルワックス、融点83℃、

粘度280mPa・s（90℃））

【0180】上記材料をミキサーで混合後、2本ロールミルで3回以上溶融混練し、混練物を圧延冷却した。その後ジェットミルによる衝突板方式の粉碎機（I式ミル；日本ニューマチック工業社製）と旋回流による風力分級（DS分級機；日本ニューマチック工業社製）を行ない、体積平均粒径6.5μmの黒色の着色粒子を得た。さらに、前記酸化物微粒子1を1.0wt%、一次粒子径10nmの疎水性シリカ（HDK H200

を行ない、圧延冷却しパルペライザーで粉碎、マスターバッチ顔料を得た。

0、クラリアントジャパン）を1.0wt%、一次粒子径15nmの酸化チタン（MT-150A、テイカ）を0.9wt%添加し、ヘンシェルミキサーで混合、目開き50μmの篩を通過させ凝集物を取り除くことによりブラックトナー1を得た。ワックスのトナー中での分散径は3μmであった。	
---	--

【0181】

<イエロートナー>

水	600部
Pigment Yellow 17 含水ケーキ（固形分50%）	1200部
ポリオール樹脂1	1200部

上記原材料をヘンシェルミキサーにて混合し、顔料凝集体中に水が染み込んだ混合物を得た。これをロール表面温度130℃に設定した2本ロールにより45分間混練

を行ない、圧延冷却しパルペライザーで粉碎、マスターバッチ顔料を得た。

ポリオール樹脂1	100部
上記マスターバッチ	8部
帯電制御剤（オリエント化学社製、ボントロンE-84）	2部
ワックス	5部

（脂肪酸エステルワックス、融点83℃、

粘度280mPa・s（90℃））

【0182】上記材料をミキサーで混合後、2本ロールミルで3回以上熔融混練し、混練物を圧延冷却した。その後ジェットミルによる衝突板方式の粉砕機（1式ミル；日本ニューマチック工業社製）と旋回流による風力分級（DS分級機；日本ニューマチック工業社製）を行い、体積平均粒径 $6.5\mu\text{m}$ のイエロー色の着色粒子を得た。さらに、前記酸化物微粒子1を1.0wt%、一次粒子径10nmの疎水性シリカ（HDK H200

<マゼンタトナー>

水	600部
Pigment Red 57 含水ケーキ（固形分50%）	1200部
ポリオール樹脂1	1200部

【0184】上記原材料をヘンシェルミキサーにて混合し、顔料凝集体中に水が染み込んだ混合物を得た。これをロール表面温度 130°C に設定した2本ロールにより

ポリオール樹脂1	100部
上記マスターバッチ	8部
帯電制御剤（オリエント化学社製、ボントロンE-84）	2部
ワックス	5部

（脂肪酸エステルワックス、融点 83°C 、
粘度 $280\text{mPa}\cdot\text{s}$ （ 90°C ））

【0185】上記材料をミキサーで混合後、2本ロールミルで3回以上熔融混練し、混練物を圧延冷却した。その後ジェットミルによる衝突板方式の粉砕機（1式ミル；日本ニューマチック工業社製）と旋回流による風力分級（DS分級機；日本ニューマチック工業社製）を行ない、体積平均粒径 $6.5\mu\text{m}$ のマゼンタ色の着色粒子を得た。さらに、前記酸化物微粒子1を1.0wt%、一次粒子径10nmの疎水性シリカ（HDK H200

<シアントナー>

水	600部
Pigment Blue 15:3 含水ケーキ（固形分50%）	1200部
ポリオール樹脂1	1200部

【0187】上記原材料をヘンシェルミキサーにて混合し、顔料凝集体中に水が染み込んだ混合物を得た。これをロール表面温度 130°C に設定した2本ロールにより

ポリオール樹脂1	100部
上記マスターバッチ	8部
帯電制御剤（オリエント化学社製、ボントロンE-84）	2部
ワックス	5部

（脂肪酸エステルワックス、融点 83°C 、
粘度 $280\text{mPa}\cdot\text{s}$ （ 90°C ））

【0188】上記材料をミキサーで混合後、2本ロールミルで3回以上熔融混練し、混練物を圧延冷却した。その後ジェットミルによる衝突板方式の粉砕機（1式ミル；日本ニューマチック工業社製）と旋回流による風力分級（DS分級機；日本ニューマチック工業社製）を行ない、体積平均粒径 $6.5\mu\text{m}$ のシアン色の着色粒子を得た。さらに、前記酸化物微粒子1を1.0wt%、一次粒子径10nmの疎水性シリカ（HDK H200

0、クラリアントジャパン）を1.0wt%、一次粒子径15nmの酸化チタン（MT-150A、テイカ）を0.9wt%添加し、ヘンシェルミキサーで混合、目開き $50\mu\text{m}$ の篩を通過させ凝集物を取り除くことによりイエロートナー1を得た。ワックスのトナー中での分散径は $1\mu\text{m}$ であった。

【0183】

45分間混練を行ない、圧延冷却しパルペライザーで粉砕、マスターバッチ顔料を得た。

0、クラリアントジャパン）を1.0wt%、一次粒子径15nmの酸化チタン（MT-150A、テイカ）を0.9wt%添加し、ヘンシェルミキサーで混合、目開き $50\mu\text{m}$ の篩を通過させ凝集物を取り除くことによりマゼンタトナー1を得た。ワックスのトナー中での分散径は $2\mu\text{m}$ であった。

【0186】

45分間混練を行ない、圧延冷却しパルペライザーで粉砕、マスターバッチ顔料を得た。

0、クラリアントジャパン）を1.0wt%、一次粒子径15nmの酸化チタン（MT-150A、テイカ）を0.9wt%添加し、ヘンシェルミキサーで混合、目開き $50\mu\text{m}$ の篩を通過させ凝集物を取り除くことによりマゼンタトナー1を得た。ワックスのトナー中での分散径は $1.5\mu\text{m}$ であった。

【0189】実施例2～8

実施例1において、表2に示す酸化物微粒子2～8を使

用すること以外は実施例 1 と同様にしてトナー、現像剤を作成して評価した。

【0190】実施例 9

実施例 1 において、用いた酸化物微粒子を、以下のように製造した酸化物微粒子 9 を使用した以外は実施例 1 と同様にしてトナー、現像剤を作成して評価した。得られた酸化物微粒子 9 の物性は表 2 に示した。固溶体出発原料にケイ素 (Si) チタン (Ti) を用い、各原材料を個々に耐熱ボートに入れ、アルゴンガスで置換した後、12 kPa まで減圧した密閉加熱炉中で加熱熔融した。ここでケイ素を入れたボートは 1700℃、チタンを入れたボートは 2100℃に保持した。各々の熔融元素表面からは、熱対流に伴う上昇気流によって元素（主に元素蒸気／元素クラスター）を輸送し、これら上昇気流を重ねることにより、元素蒸気／元素クラスターが合一化したケイ素・チタン固溶体微粒子を得た。また、上昇気流の重なる領域は約 1100℃以上となるように保持した。次に、加熱炉内を 420℃に保持し、酸化雰囲気にして、5 時間の固溶体微粒子の酸化反応を行なった。最後に、加熱炉内を常温まで徐冷し、SiO₂/TiO₂ 酸化物微粒子を得た。得られた酸化物微粒子をヘキサメチルジシラザンにより疎水化処理して、疎水化度（メタノール法）90 の酸化物微粒子 9 を得た。

【0191】実施例 10

実施例 1 において、外添剤添加時にアクリル樹脂微粒子 MP-1000（平均粒径 400 nm、総研化学社製）を 0.5 部追加して加えた以外は、実施例 1 と同様にして、トナー、現像剤を作成して評価した。

【0192】実施例 11

実施例 1 において、該トナーの軟化点が、110℃かつ、ガラス転移温度 (T_g) が 61℃、流出開始温度が 110℃になるように、トナーの混練条件をより強い混練条件（3 本ロールミルで、6 回練り、ローラ温度を 130℃）に変更した以外は実施例 1 と同様にして評価した。

【0193】実施例 12

実施例 1 において、該トナーの軟化点が、130℃かつ、ガラス転移温度 (T_g) が 92℃、流出開始温度が 129℃になるように、トナーの混練条件をより弱い混練条件（ブス社製コニーダー、フィード弱混練条件）に変更した以外は実施例 1 と同様にして評価した。

【0194】実施例 13

実施例 1 において、該トナーの数平均分子量 (M_n) が、4300、かつ重量平均分子量／数平均分子量 (M_w/M_n) が 3.9 かつ、少なくとも 1 つのピーク分子量 (M_p) が、4900 となるようにトナーの混練条件

をより弱い混練条件（ブス社製コニーダー、フィード弱混練条件）に変更した以外は実施例 1 と同様にして評価した。

【0195】実施例 14

実施例 1 において、該トナーの数平均分子量 (M_n) が、3500、かつ重量平均分子量／数平均分子量 (M_w/M_n) が 2.8 かつ、少なくとも 1 つのピーク分子量 (M_p) が、4200 となるようにトナーの混練条件をより強い混練条件（3 本ロールミルで、7 回練り、ローラ温度を 120℃）に変更した以外は実施例 1 と同様にして評価した。

【0196】実施例 15

実施例 1 において、樹脂をポリエステル樹脂（フマル酸、ポリオキシプロピレンー（2, 2）-2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、ポリオキシエチレンー（2, 3）-2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、無水トリメリット酸から合成された樹脂、酸価；10、水酸基価；30、M_n；5000、M_w/M_n；10、M_p；9000、T_g；61℃、軟化点 108℃）に変更した以外は実施例 1 と同様にして評価した。

【0197】実施例 16

実施例 1 において、脱遊離脂肪酸型カルナウバワックス（酸価 4）4 重量部を新たに混合混練時に追加して混練した以外は実施例 1 と同様にして評価した。トナー中のワックスの分散平均粒径は 0.8 μm であった。

【0198】実施例 17

実施例 1 において、評価機 B を用いた以外は実施例 1 と同様にして評価した。

【0199】実施例 18

実施例 1 において、評価機 C を用いた以外は実施例 1 と同様にして評価した。

【0200】実施例 19

実施例 1 において、評価機 D を用いた以外は実施例 1 と同様にして評価した。

【0201】実施例 20

実施例 1 において、ワックスを加えずにトナーを製造して、かつ評価機 E を用いた以外は実施例 1 と同様に製造、評価した。

【0202】比較例 1～4

実施例 1 において、酸化物微粒子を表 2 の酸化物微粒子 10～13 を用いた以外は実施例 1 と同様にしてトナー、現像剤を製造し、評価した。

【0203】

【表 1】

	評価機	外添剤 過渡性	トナー 飛散	中抜け	トナー 転写率	トナー 補給性	転写 チリ	細線再 現性	地肌汚 れ	画像 濃度	耐熱保 存性	透明 性	色の鮮 やかさ	色再 現性	光沢	高温高 湿帯電 安定性	低温低 湿帯電 安定性	定着 性
実施例1	A	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例2	A	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例3	A	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例4	A	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例5	A	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例6	A	△	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例7	A	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例8	A	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△
実施例9	A	△	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△
実施例10	A	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例11	A	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例12	A	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例13	A	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△
実施例14	A	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例15	A	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例16	A	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例17	B	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例18	C	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例19	D	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例20	E	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
比較例1	A	△	×	×	×	×	×	×	×	△	△	△	△	△	△	×	×	×
比較例2	A	○	×	×	×	×	×	×	×	△	△	△	△	△	△	×	×	×
比較例3	A	○	×	×	×	×	×	×	×	△	△	△	△	△	△	×	×	×
比較例4	A	○	×	×	×	×	×	×	×	△	△	△	△	△	△	×	×	×

【0204】

【表2】

	酸化物微粒子	一次粒子径 (nm)	円形度	表面処理剤	疎水化度	シリコンオイル 遊離率(%)	ドーブ元素 の分布状態
実施例1	酸化物微粒子1	40	0.97	なし	-	-	Ti
実施例2	酸化物微粒子2	40	0.97	ヘキサメチルジシラザン	98	-	Ti
実施例3	酸化物微粒子3	40	0.98	ヘキサメチルジシラザン	96	-	Zn
実施例4	酸化物微粒子4	35	0.96	ヘキサメチルジシラザン	96	-	Ge
実施例5	酸化物微粒子5	50	0.97	ヘキサメチルジシラザン	80	-	-
実施例6	酸化物微粒子6	31	0.95	ジメチルジクロロシラン	95	-	Ti
実施例7	酸化物微粒子7	149	0.995	ジメチルシリコンオイル	98	20	Ti
実施例8	酸化物微粒子8	149	0.995	ジメチルシリコンオイル	98	50	Ti
実施例9	酸化物微粒子9	40	0.97	ヘキサメチルジシラザン	90	-	Ti
比較例1	酸化物微粒子10	28	0.95	ヘキサメチルジシラザン	91	-	Ti
比較例2	酸化物微粒子11	160	0.98	ヘキサメチルジシラザン	95	-	Ti
比較例3	酸化物微粒子12	40	0.94	ヘキサメチルジシラザン	80	-	Ti
比較例4	酸化物微粒子13	40	0.997	ヘキサメチルジシラザン	60	-	Ti

【発明の効果】以上、詳細且つ具体的な説明より明らか
なように、本発明の、少なくともシリコン化合物と必要
に応じてドーブ用化合物を含む酸化物微粒子よりなり、
該酸化微粒子の一次粒子径が、30nm～150nm
で、かつ、円形度が0.95以上0.996以下の実質
球形であることを特徴とする電子写真トナー用外添剤を
用いることで、トナーを高温高湿環境で保管後でも外添
剤がトナー中に埋没せず、流動化剤、帯電補助剤として
の機能を充分発揮しかつ、低温低湿環境で保存後でも異
常な帯電性上昇を抑制して安定した画質を提供でき、か
つトナー転写圧縮時の凝集性、現像器内でのストレス後
のトナー粒子間の付着力が適正に制御された転写性、現
像性に優れた高画質の画像が形成できた。さらにトナー
の転写性を改善し、文字部中抜け等の異常画像の防止、
トナー転写率の向上による廃トナー量の低減、トナー消
費量の低減、トナー補給性の向上によるベタ画像の均一
性、転写チリ等の減少、細線再現性の向上、高温高湿、
低温低湿における帯電環境安定性の向上による地肌汚
れの低減、トナー飛散の防止を達成できた。さらに耐熱保
存性に優れ、色再現性、色の鮮やかさ、光沢、透明性、
定着性に優れた印刷物を得ることができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の画像形成装置の一例を示す概略構成図
である。

【図2】本発明の画像形成装置の他の一例を示す概略構
成図である。

【図3】本発明の画像形成装置の他の一例を示す概略構
成図である。

【図4】本発明の画像形成装置の他の一例を示す概略構
成図である。

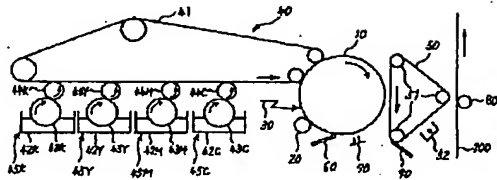
【図5】本発明の画像形成装置の他の一例を示す概略構
成図である。

【符号の説明】

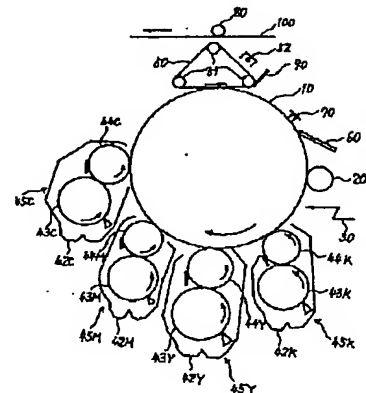
- 1 感光体
- 2 転写装置
- 3 シート搬送ベルト
- s シート
- 4 中間転写体
- 5 転写装置
- T タンデム型画像形成装置
- 6 給紙装置
- 7 定着装置
- 8 感光体クリーニング装置
- 9 中間転写体クリーニング装置
- 10 感光体
- 11 中間転写体
- 14 支持ローラ
- 15 支持ローラ

- | | | | |
|----|---------------|-----|---------------|
| 16 | 支持ローラ | 52 | コロナ帯電器 |
| 17 | 中間転写体クリーニング装置 | 53 | 手差し給紙路 |
| 18 | 画像形成手段 | 55 | 切換爪 |
| 20 | 帯電ローラ | 56 | 排出ローラ |
| 21 | 露光装置 | 57 | 排紙トレイ |
| 22 | 2次転写装置 | 59 | 給紙ローラ |
| 23 | ローラ | 60 | クリーニング装置 |
| 24 | 2次転写ベルト | 62 | 1次転写装置 |
| 25 | 定着装置 | 70 | 除電ランプ |
| 26 | 定着ベルト | 80 | 転写ローラ |
| 27 | 加圧ローラ | 81 | 感光体 |
| 28 | シート反転装置 | 82 | 給紙ローラ |
| 29 | タンデム画像形成装置 | 83 | ペーパーバンク |
| 30 | 露光装置 | 84 | 給紙カセット |
| 31 | 原稿台 | 85 | 分離ローラ |
| 32 | コンタクトガラス | 86 | 給紙路 |
| 33 | 第1走行体 | 87 | 搬送ローラ |
| 34 | 第2走行体 | 88 | 給紙路 |
| 35 | 決像レンズ | 89 | レジストローラ |
| 36 | 読取りセンサ | 90 | クリーニング装置 |
| 40 | 現像装置 | 91 | 手差しトレイ |
| 41 | 現像ベルト | 92 | 分離ローラ |
| 42 | 現像タンク | 100 | 転写紙 |
| 43 | 汲み上げローラ | 101 | 複写装置本体 |
| 44 | 塗布ローラ | 200 | 給紙テーブル |
| 45 | 現像ユニット | 300 | スキャナ |
| 50 | 中間転写体 | 400 | 原稿自動搬送装置(ADF) |
| 51 | 懸架ローラ | | |

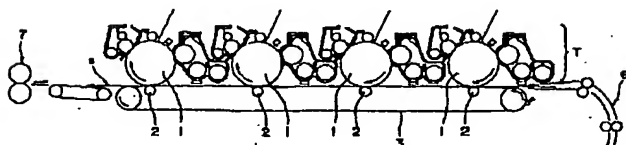
【図1】



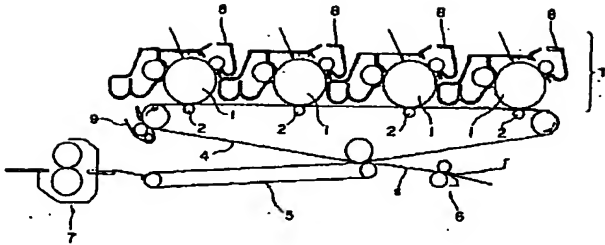
【図2】



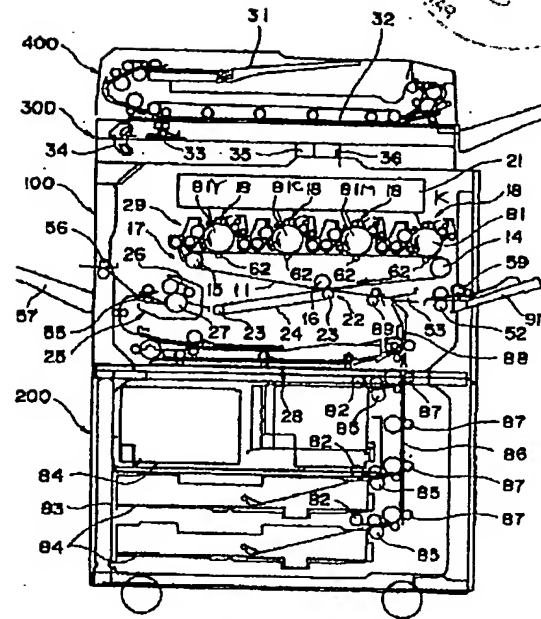
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 岩本 康敬
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(72)発明者 梅村 和彦
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

Fターム(参考) 2H005 AA08 AB02 CA12 CA26 CB07
CB13 EA05 EA10 FA01